



# Les aérosols organiques de Titan : leurs propriétés physico-chimiques et leurs possibles évolutions chimiques à la surface

Coralie Brasse

## ► To cite this version:

Coralie Brasse. Les aérosols organiques de Titan : leurs propriétés physico-chimiques et leurs possibles évolutions chimiques à la surface. Sciences de la Terre. Université Paris-Est, 2014. Français. NNT : 2014PEST1084 . tel-01127528

**HAL Id: tel-01127528**

**<https://theses.hal.science/tel-01127528>**

Submitted on 14 Apr 2015

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



## **Thèse de doctorat de l'UNIVERSITÉ PARIS EST (UPE)**

Spécialité : Sciences de l'Univers et Environnement

Ecole doctorale de Sciences, Ingénierie et Environnement (SIE)

Présentée par

**Coralie BRASSÉ**

le vendredi 12 décembre 2014

# **Les aérosols organiques de Titan : Leurs propriétés physico-chimiques et leurs possibles évolutions chimiques à la surface**

### Jury de thèse composé de :

Nathalie Carrasco	Maître de Conférences	Rapporteur
Pascal Rannou	Professeur	Rapporteur
Michel Cabane	Professeur	Examineur
Alain Michalowicz	Professeur	Examineur
François Raulin	Professeur	Directeur de thèse
Patrice Coll	Professeur	Co-directeur de thèse
Olga Muñoz	Permanent researcher	Invité
Arnaud Buch	Maître de Conférences	Invité



# Table des matières

Table des figures et des tableaux.....	5
Introduction.....	15

## Chapitre I.

### Contexte Général .....17

I. 1.	Présentation générale de Titan .....	18
I. 2.	Atmosphère de Titan .....	21
I. 2. 1.	Caractéristiques générales de l'atmosphère .....	21
I. 2. 2.	Composition chimique de l'atmosphère .....	23
I. 2. 3.	Formation des aérosols dans l'atmosphère .....	25
I. 3.	Propriétés des aérosols organiques solides de Titan .....	28
I. 3. 1.	Caractéristiques physiques des aérosols/brumes .....	28
I. 3. 2.	Composition chimique des aérosols/brumes .....	29
I. 3. 2. 1.	Informations obtenues avec la mission Cassini-Huygens .....	29
I. 3. 2. 2.	Informations obtenues avec des études en laboratoire.....	33
I. 3. 3.	Propriétés optiques des aérosols/brumes .....	34

## Chapitre II.

### Synthèse des analogues des aérosols de Titan : Tholins .....39

II. 1.	Sources énergétiques impliquées dans la chimie atmosphérique de Titan.....	39
II. 2.	Historique des simulations expérimentales .....	40
II. 2. 1.	Source d'énergie : le rayonnement UV .....	42

II. 2. 2.	Source d'énergie : l'impact électronique (plasma froid) .....	43
II. 2. 3.	Quels tholins sont les plus représentatifs des aérosols de Titan ? .....	45
II. 3.	Description détaillée de l'expérience PLASMA .....	47
II. 3. 1.	Principe de l'expérience PLASMA .....	47
II. 3. 2.	Modifications apportées à l'expérience PLASMA .....	49
II. 4.	Décontamination des tholins ? .....	52
II. 4. 1.	Présence/absence d'espèces oxygénées dans les tholins synthétisés avec le nouveau dispositif expérimental PLASMA ? .....	53
II. 4. 2.	Rapports C/N, C/H pour les tholins synthétisés avant et après l'amélioration du dispositif expérimental PLASMA .....	54
II. 5.	Conclusions .....	56

## Chapitre III.

### Propriétés optiques des aérosols de Titan .....59

III. 1.	Introduction & Contexte .....	59
III. 2.	Indice de réfraction .....	62
	<i>Résumé de l'article</i> .....	62
	<i>Review on optical constants of Titan aerosols:</i> .....	66
	<i>Experimental results and modeling/observational data</i> .....	66
III. 3.	Matrice de diffusion .....	101
III. 3. 1.	Description du dispositif expérimental .....	102
III. 3. 1. 1.	Le porte échantillon .....	105
III. 3. 1. 2.	Le système « jet stream » .....	107
III. 3. 2.	Validation du dispositif sur des gouttes d'eau .....	109
III. 3. 3.	Résultats & Discussion .....	111
III. 3. 3. 1.	Résultats .....	112

III. 3. 3. 2.	Données d'observations de la fonction de phase et du degré de polarisation linéaire.....	114
III. 3. 3. 3.	Comparaison entre les données expérimentales et d'observations.....	117
III. 3. 3. 4.	Bilan concernant cette étude .....	120
III. 4.	Conclusions .....	123

## Chapitre IV.

### Evolution chimique des aérosols de Titan :

#### Etude des zones alimentées par du cryovolcanisme .....127

IV. 1.	Le cryovolcanisme sur Titan .....	128
IV. 2.	Détermination d'une composition chimique possible du cryomagma .....	132
IV. 3.	Calculs théoriques.....	134
IV. 3. 1.	$\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ .....	134
IV. 3. 2.	$\text{H}^+/\text{OH}^-$ .....	135
IV. 3. 3.	$\text{H}_2\text{S}/\text{HS}^-/\text{S}^{2-}$ .....	135
IV. 3. 4.	$\text{CO}_2(\text{aq})/\text{HCO}_3^-/\text{CO}_3^{2-}$ .....	136
IV. 3. 5.	$\text{Na}^+$ .....	137
IV. 3. 6.	Influence de la température supposée de l'océan interne sur le pH.....	137
IV. 4.	Hydrolyses basiques : Conditions expérimentales .....	140
IV. 5.	Impact de la présence de carbonates.....	141
IV. 5. 1.	Technique analytique : Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (CPG-SM) .....	141
IV. 5. 1. 1.	Principe de fonctionnement général.....	141
IV. 5. 1. 2.	Conditions expérimentales.....	143
IV. 5. 2.	Caractérisation des produits d'hydrolyses .....	143
IV. 5. 2. 1.	Fonctionnalisation/Identification .....	143

IV. 5. 2. 2.	Extraction des sels présents dans les solutions d'hydrolyses .....	145
IV. 5. 2. 3.	Quantification des produits d'hydrolyses .....	147
IV. 5. 3.	Résultats & Discussion .....	151
IV. 5. 3. 1.	Résultats : Hydrolyses avec et sans carbonates .....	151
IV. 5. 3. 2.	Comparaison avec d'autres études .....	156
IV. 5. 3. 3.	Discussion .....	158
IV. 6.	Impact de la contamination sur les produits d'hydrolyse .....	162
IV. 6. 1.	Contexte.....	162
IV. 6. 2.	Conditions expérimentales des nouveaux travaux .....	164
IV. 6. 3.	Résultats & Discussion .....	164
IV. 6. 3. 1.	Résultats concernant les nouvelles hydrolyses .....	165
IV. 6. 3. 2.	Comparaison avec Poch et al. (2012) & Discussion .....	167
IV. 7.	Conclusions .....	169
Conclusions générales & Perspectives .....		173
<i>Synthèse d'analogues des aérosols de Titan (tholins) .....</i>		<i>173</i>
<i>Les propriétés optiques des aérosols de Titan .....</i>		<i>174</i>
<i>Les possibles évolutions chimiques des aérosols de Titan à la surface .....</i>		<i>176</i>
Références.....		181
Annexes .....		211
<i>Annexe I : pKa des acides aminés, acides carboxyliques, acides gras et autres</i> <i>.....</i>		<i>211</i>
<i>Annexe II : courbes d'étalonnage pour chaque produit d'hydrolyse .....</i>		<i>212</i>

# Table des figures et des tableaux

## Chapitre I

Figure I. 1 : Titan observé par la sonde Voyager 1 en 1981. ....	18
<i>Crédit : NASA/JPL-Caltech.</i> .....	18
Figure I. 2 : Récapitulatif des différents processus qui se déroulent au sein de Titan .....	20
<i>Crédit : NASA/JPL-Caltech.</i> .....	20
Figure I. 3 : Profil vertical de l'atmosphère de Titan (à gauche) et de la Terre (à droite) .....	22
Figure I. 4 : Les couches détachées observées par Voyager 1 .....	22
<i>Crédit : NASA/JPL-Caltech.</i> .....	22
Figure I. 5 : les spectres obtenus par IRIS à trois latitudes différentes.....	24
Tableau I. 1 : Récapitulatif des composés détectés dans l'atmosphère de Titan.....	25
Figure I. 6 : Spectres obtenus par INMS pour les molécules neutres (a gauche) et pour les ions correspondants (à droite) lors d'un vol (T19) entre 950-1000km.....	26
Figure I. 7 : Diagramme illustrant la formation des aérosols de Titan.....	27
Figure I. 8 : Les valeurs maximales de la polarisation linéaire obtenues par DISR (point) dans le bleu (491 nm) comparées avec celles obtenues par le modèle pour des monomères avec un rayon de 0.03, 0.04 et 0.05 $\mu\text{m}$ (ligne en pointillé).....	29
<i>Crédit : Tomasko et al. (2009).</i> .....	29
Figure I. 9 : spectre de masse concernant l'échantillon récolté aux altitudes 130-135 km après pyrolyse à 600°C. le signal lié à l'échantillon est représenté en rouge tandis qu'en vert, il s'agit du bruit de fond. ....	30
Figure I. 10 : Comparaison de la signature spectrale à 3.4 $\mu\text{m}$ observée dans l'atmosphère de Titan (noir), de Saturne (rouge) et celle obtenue avec le modèle développé par Belluci et al. (2009) (bleu).....	31
Figure I. 11 : partie imaginaire de l'indice de réfraction dérivée des données CIRS à 193 km d'altitudes (noir) pour des nombres d'onde allant de 70 à 1500 $\text{cm}^{-1}$ .....	33
Tableau I. 2 : résumé des différentes familles chimique détectées dans les analogues des aérosols de Titan en laboratoire. ....	34



Figure I. 12 : l'épaisseur optique (gauche) et l'albédo de diffusion simple (droite) dérivés des mesures DISR.....	36
Gauche : les points représentent les données DISR pour trois altitudes dans l'atmosphère tandis que les lignes représentent l'épaisseur optique la plus proche des données DISR obtenue par modélisation.....	36
Droite : l'albédo de diffusion simple est représenté pour deux régions à partir des données DISR représenté par les deux premières séries mentionnées sur la figure. ....	36
Figure I. 13 : fonction de phase calculée pour des altitudes supérieures (gauche) et inférieures (droite) à 80 à différentes longueurs d'ondes .....	37

## Chapitre II

Figure II. 1 : Bilan des sources énergétiques impliquées dans la chimie atmosphérique de Titan.....	40
Figure II. 2 : Illustration des différents types de dispositifs expérimentaux répertoriés selon leur source d'énergie à travers le monde. n°1 = l'équipe Bar-Nun's (Bar-Nun et al. (1988)), n°2 = Etude de Dodonova (Dodonova (1966)), n°3 = Etude de Matthews (Matthews (1991)), n°4 = l'équipe NASA Ames (Chang et al. (1979), Scattergood et al. (1975), Scattergood et al. (1987), Scattergood et al. (1989), Scattergood et al. (1992a, 1992b), McKay (1996)), n°5 = l'équipe Navarro-González (Navarro-González and Ramirez (1997)), n°6 = l'équipe Ponnamperna (Gupta et al. (1981)), n°7 = l'équipe PLASMA (Toupance et al. (1975), Raulin et al. (1982), Bénilan et al. (1996), Raulin et al. (1998), de Vanssay et al. (1995), Coll et al. (1995, 1997, 1999), Ramirez et al. (2002, 2010), Poch et al. (2012)), n°8 = l'équipe Sagan (Ehrenfreund et al. (1995), Khare et al. (1981, 1984a, 1984b, 1986), McDonald et al. (1994), Sagan and Khare (1979), Sagan et al. (1984, 1992a, 1992b)), n°9 = l'équipe Ferris (Sanchez et al. (1966), Ferris et al. (2005), Tran et al. (2003a, 2003b, 2005, 2008)), n°10 = l'équipe Smith' (Sarker et al. (2003), Somogyi et al. (2005), Imanaka and Smith (2010)), n°11 = Koike et al. (2003), n°12 = Centre d'Astrobiologie, Espagne (Ruiz-Bermejo et al. (2007, 2008, 2009)), n°13 = l'équipe PAMPRE (Szopa et al. (2006), Quirico et al. (2008), Alcouffe et al. (2009), Hadamcik et al. (2009b), Carrasco et al. (2009), Pernot et al. (2010), Sciamma-O'Brien et al. (2010)), n°14 = l'équipe SETUP (Romanzin et al. (2008), Gazeau et al. (2009)). ....	41
Crédit : Coll et al. (2013). ....	41

Figure II. 3 : Abondance relative moyenne obtenue après pyrolyse de différents tholins classé selon leur origine ou leur source d'énergie. ....	46
<i>Crédit : Coll et al. (2013).</i> .....	46
Figure II. 4 : schéma du dispositif expérimental de l'expérience PLASMA .....	47
Figure II. 5 : Photo de l'expérience PLASMA en pratique (à gauche) et photo du dépôt marron-orangé (à droite) .....	49
Figure II. 6 : schéma du nouveau dispositif de l'expérience PLASMA isolé de l'atmosphère terrestre.....	50
Figure II. 7 : Photo du nouveau dispositif expérimental PLASMA avec la BAG en pratique ....	51
Figure II. 8 : Chromatogrammes associés à l'analyse en CPG-SM des tholins synthétisés avec le réacteur placé sous atmosphère terrestre, avant l'amélioration du système (haut) et ceux synthétisés avec le réacteur sous atmosphère neutre, après la mise en place de la BAG (bas) .....	53
Figure II. 9 : Récapitulatifs des rapports C/N pour différents tholins synthétisés dans des conditions expérimentales différentes. Ici, les tholins sont classés selon la source énergétique à partir de laquelle ils ont été synthétisés. ....	55

### Chapitre III

Figure III. 1 : Cartographie surfacique de Titan réalisée grâce à l'instrument VIMS à travers trois fenêtres atmosphériques (0.75, 0.83 et 0.94 $\mu\text{m}$ ). La carte présentée en haut n'a pas été corrigée. Celle présentée en bas a été corrigée via l'utilisation d'un algorithme empirique (bas).....	60
Tableau III. 1 : Summary of the experimental synthesis conditions for the production of Titan tholins used to determine their optical constant .....	70
Tableau III. 2 : Review of the studies carried out to measure the refractive indices of Titan tholins.....	75
Figure III. 2 : Optical constants of different kinds of Titan tholins: real part (top) and imaginary part (bottom) of the refractive index. Imanaka <i>et al.</i> 's data (23 mbar sample) has been truncated to enhance the clarity of the figure. ....	77
Figure III. 3 : Diffuse (dashed line) and specular (continuum line) biconical reflectance spectra of tholins (from Brucato et al. 2010).....	80

Figure III. 4 : Bidirectional reflectance spectra of tholin pellet samples at temperatures of 300, 200, 150, 100 and 72.5 K (from Brucato et al. 2010) .....	80
Figure III. 5 : Variation of the k-values at selected wavelengths as a function of deposition pressures. Error bars are from the thickness measurements. (Imanaka et al., 2004) .....	85
Figure III. 6 : The Imaginary part of the refractive index as a function of wavelengths for $n = 1.7$ (from Rages and Pollack 1980).....	86
Figure III. 7 : The Imaginary part of the refractive index deduced by Rannou et al. (2010)....	88
Figure III. 8 : The spectral dependence of the aerosol scale height for two altitudes: at 1.7 mbar (red) and 0.5 mbar (black). The blue dashed line represents the extinction cross-section of a fractal aggregate of 3000 monomers using Khare's optical constants. (from Vinatier et al., 2010). The number of monomers has been derived from DISR data (Tomasko et al., 2008).....	89
Figure III. 9 : The Imaginary part of the refractive index retrieved (green) by Lavvas et al. (2010), (pink) by Rannou et al. (2010) and calculated (black) from Khare et al. (1984).....	90
Figure III. 10 : Derived spectral variations of absorption coefficients of aerosol (black) by Anderson and Samuelson (2011) and the dashed black curve is derived from the Khare et al. (1984) laboratory measurements .....	91
Figure III. 11 : The Imaginary part of the refractive index retrieved (green) and calculated (black) from Khare et al. (1984) by Vinatier et al. (2012) .....	92
Figure III. 12 : Comparison between the derived haze $\tau$ -spectra (at the selected altitudes of 59, 115, 217, and 315 km and the spectra of tholins. The tholins spectra are adopted from the literature (Gautier et al., 2012; Khare et al., 1984; Quirico et al., 2008).....	93
Figure III. 13 : Optical constants of different kinds of Titan's tholins and derived from modeling and observational data: the imaginary part of the refractive index. ....	95
Figure III. 14 : Recap figure on the comparison between the refractive index determined experimentally and derived from modeling/observations. If laboratory data fit the modeling/observational data, it is represented in green, if not, it is represented in red. And if laboratory or modeling/observational data are missing or if only the laboratory data is available, it is represented in purple. When two row display different colors: (i) if green/purple: it means there are experimental data which partially match the modeling/observational data, requiring more experimental data. (ii) if red/purple: the only	

experimental date available is Khare's and it does not fit the modeling/observational data and more experimental data are needed. ....	100
Figure III. 15 : Dispositif expérimental l'appareil développé par l'Institut d'Astrophysique d'Andalousie.....	103
Crédit : Munoz et al. (2010).....	103
Tableau III. 3 : les différentes configurations appliquées concernant l'orientation du polariseur P, le modulateur M, la lame quart d'onde Q et l'analyseur A utilisées pendant les analyses permettant les mesures de tel ou tel paramètre $F_{ij}$ de la matrice de diffusion 4x4. ....	103
Crédit : Adapté de Munoz et al. (2010) .....	103
Figure III. 16 : Photo de l'instrument développé par l'Institut d'Astronomie d'Andalousie (IAA).....	104
Figure III. 17 : schéma du dispositif du porte échantillon : la cuvette .....	105
Figure III. 18 : Schéma (gauche) et photo (droite) du système permettant la génération d'un flux d'aérosols .....	107
Figure III. 19 : Comparaison des mesures expérimentales de différents éléments de la matrice de diffusion (points) avec les résultats des calculs de Lorenz-Mie (lignes) à 488 nm (haut) et 647 nm (bas).....	110
Figure III. 20 : Zoom des éléments $F_{11}$ , $F_{12}/F_{11}$ , $F_{33}/F_{11}$ et $F_{44}/F_{11}$ aux longueurs d'ondes 488 nm (bleu) et 647 nm (rouge) mesurés et calculés dans la Figure III. 19 .....	111
Figure III. 21 : Mesures expérimentales de l'élément $F_{14}/F_{11}$ réalisées sur des tholins « propres » à 647 nm (gauche) et à 488 nm (droite). ....	112
Figure III. 22 : Mesures expérimentales de l'élément $F_{11}$ (correspondant à la fonction de phase) réalisées sur des tholins non contaminés par de l'oxygène terrestre à 647 nm (rouge - gauche) et à 488 nm (bleu - droite). ....	112
Figure III. 23 : Mesures expérimentales de l'élément $-F_{12}/F_{11}$ (correspondant au degré de polarisation linéaire) réalisées sur des tholins non contaminés par de l'oxygène terrestre à 647 nm (rouge) et à 488 nm (bleu). ....	113
Figure III. 24 : Illustration d'agrégats composés de petits monomères qui pourraient constituer les aérosols de Titan .....	115

Figure III. 25 : Fonction de phase dérivée des données DISR en fonction de l'altitude dans le rouge (gauche) et dans le bleu (droite) pour des altitudes supérieures (pointillés) et inférieures (tirets) à 80 km.....	116
Figure III. 26 : Maximum du degré de polarisation dérivé des données DISR (pour un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ ) en fonction de l'altitude dans le rouge (trait plein) et dans le bleu (trait pointillé). ....	116
Figure III. 27 : Superposition de la fonction de phase mesurée à l'IAA sur des tholins avec les données théoriques issues de Tomasko et al. (2008) pour chaque angle de diffusion à deux longueurs d'onde différentes : 488/490.9 nm (gauche) et 647/599.9 nm (droite).....	118
Figure III. 28 : Mesures expérimentales de l'élément du degré de polarisation linéaire réalisées sur des tholins non contaminés par de l'oxygène terrestre (gauche) à 647 nm (rouge) et à 488 nm (bleu) et les maximums du degré de polarisation dérivés des données DISR (pour un angle de diffusion $\theta = 90^\circ$ ) en fonction de l'altitude (droite) dans le rouge (trait plein) et dans le bleu (trait pointillé) (Tomasko et al. (2008)). ....	119
Figure III. 29 : Image des tholins utilisés pour les mesures à 647 nm par microscopie électronique à balayage (MEB). Analyses réalisées après les mesures optiques. ....	120
Figure III. 30 : Zoom sur les petites particules qui constituent les tholins de Titan. Images prises par microscopie électronique à balayage (MEB). Analyses réalisées après les mesures optiques.....	121
Figure III. 31 : Image par microscopie analysés en microscopie électronique à balayage (MEB) des tholins synthétisés à froid puis solubilisés dans une solution de nitriles.....	122

## Chapitre IV

Figure IV. 1 : Récapitulatif des différentes structures géologiques présentes à la surface de Titan.....	128
<i>Crédit : adaptée de Poch et al. (2012)</i> .....	128
Figure IV. 2 : Distribution des structures géologiques identifiées à la surface de Titan grâce à l'interprétation des données SAR .....	129
<i>Crédit : Lopes et al. (2010)</i> .....	129
Figure IV. 3 : Images obtenues via l'instrument SAR où les zones interprétées comme étant des zones cryovolcaniques sont représentées en rose pour la région Ganesa Macula (gauche) dont le contour est montré en jaune et Sotra Facula (droite).....	130

<i>Crédit : Lopes et al. (2010)</i> .....	130
Tableau IV. 1 : Résumé des régions évoquées comme candidat potentiel au cryovolcanisme réparties selon leur « statut » actuel à ce jour. ....	132
<i>Crédit : Adapté de Lopes et al. (2013)</i> .....	132
Figure IV. 4 : Possible structure interne actuelle de Titan. Les distances, températures et pressions sont à titre indicatif.....	133
<i>Crédit : Tobie et al. (2012)</i> .....	133
Tableau IV. 2 : Récapitulatif des teneurs maximales pour un pH de 11,83 pour chacune des espèces potentiellement présentes dans l'océan interne et donc dans le cryomagma. ....	137
Tableau IV. 3 : Résultats obtenus après la prise en compte de l'influence de la température et de la force ionique sur les valeurs du pH de l'océan interne. ....	139
Tableau IV. 4 : Récapitulatif des teneurs maximales pour un pH de 11,76 pour chacune des espèces potentiellement présentes dans l'océan interne et donc dans le cryomagma. ....	139
Tableau IV. 5 : Récapitulatif des conditions expérimentales concernant les différents types d'hydrolyses basiques .....	140
Figure IV. 5 : Schéma descriptif de la Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-SM).....	142
Figure IV. 6 : équation de la réaction de la fonctionnalisation au MTBSTFA.....	144
Tableau IV. 6 : Base de données des composés d'intérêt exobiologique fonctionnalisés dans nos conditions expérimentales .....	145
Figure IV. 7 : Mise en images des 3 étapes nécessaires à l'extraction des sels constituant l'Hyd. n°3, c'est-à-dire en présence de carbonates. ....	147
Figure IV. 8 : Formule développée du méthyl-laurate .....	148
Figure IV. 9 : Exemple de courbes d'étalonnage obtenues de l'acide oxalique, l'acide succinique et l'acide méthylsuccinique.....	148
Tableau IV. 7 : Récapitulatif des équations de régression linéaire des droites d'étalonnages de différents composés d'intérêt astrobiologique et leurs $R^2$ .....	149
Tableau IV. 8 : Récapitulatif des rendements de production ( $x_{\text{massiq}}$ ) et l'écart-type associé ( $\sigma$ ) de l'alanine, la glycine, l'urée, la N-acétylglycine, l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide méthylsuccinique, l'acide alpha-aminobutyrique, l'acide gamma-aminobutyrique, la $\beta$ -Alanine, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide aspartique, le glycérol, l'homosérine et l'acide crotonique issus de l'hydrolyses des tholins « propres » à trois températures	

d'évolution différentes : 293, 279 et 259 K. (ND= non détecté ; D = détectée mais pas de valeurs de rendement disponibles).....	152
Figure IV. 10 : Histogramme représentant les rendements de production des composés identifiés après avoir soumis à un mélange d'eau-ammoniaque (5wt%) en absence (hydrolyse n°1 - haut) et en présence (hydrolyse n°3 - bas) de carbonates des tholins synthétisés sous atmosphère neutre dans la BAG.....	153
Figure IV. 11 : Représentation de l'ensemble des molécules d'intérêts exobiologiques identifiées lors des hydrolyses basique en présence et absence de carbonates sur des tholins « propres ». ....	155
Tableau IV. 9 : Récapitulatif des produits d'hydrolyses de cette étude et de ceux issus de différents types d'hydrolyses réalisés sur des tholins de Titan synthétisés avec d'autres dispositifs expérimentaux. ....	156
Figure IV. 12 : Schéma réactionnel de la formation d'acides aminés suivant la synthèse de Strecker. ....	159
Figure IV. 13 : Possible schéma réactionnel de la formation d'acides aminés via l'hydrolyse basique de tholins de Titan. ....	160
Tableau IV. 10 : Résumé des potentiels précurseurs menant à la formation des différents produits d'hydrolyses en milieu basique. ....	161
Figure IV. 14 : Chromatogramme des tholins hydrolysés (bleu) et non-hydrolysés (rouge) après fonctionnalisation au MTBSTFA. ....	163
<i>Crédit : Poch et al. (2012)).</i> .....	163
Tableau IV. 11 : récapitulatif des conditions expérimentales appliquées sur des tholins synthétisés sous atmosphère neutre dans la BAG (cette étude) et ceux contaminés par l'atmosphère terrestre (Poch et al. (2012)) .....	164
Figure IV. 15 : Chromatogramme associé à l'analyse des nouvelles hydrolyses réalisées sur des tholins synthétisés sous atmosphère inerte dans la BAG .....	165
Figure IV. 16 : Histogramme représentant les rendements de productions des tholins synthétisés sous atmosphère neutre dans la BAG.....	166
Tableau IV. 12 : récapitulatif des rendements de production de l'alanine, la glycine, l'urée, le N-acétylglycine l'acide succinique, l'acide gamma-aminobutyrique, l'acide palmitique (acide hexadécanoïque) et l'acide stéarique (acide octadécanoïque) issues de l'hydrolyses des	

tholins synthétisés sous atmosphère inerte dans la BAG en suivant les mêmes conditions expérimentales que Poch et al. (2012). (ND= non détecté) .....	166
Figure IV. 17 : Histogrammes comparatifs représentant les rendements de productions des tholins synthétisés sous atmosphère neutre dans la BAG (cette étude) et ceux contaminés par l'atmosphère terrestre (Poch et al. (2012)) pour deux températures différentes : 279K (gauche) et 253K (droite). .....	168
Tableau IV. 13 : Récapitulatif des rendements de production de l'alanine, la glycine, l'urée, le N-acétylglycine l'acide succinique, l'acide gamma-aminobutyrique, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide aspartique, l'uracile et l'adénine issues de l'hydrolyses des tholins synthétisés sous atmosphère inerte dans (cette étude) et en dehors (Poch et al. (2012)) de la BAG en suivant les mêmes conditions expérimentales que Poch et al. (2012). (ND= non détecté ; D = détectée mais pas de valeurs disponibles) .....	169

## **Annexes**

Tableau A. 1 : Table des pKa des différents produits d'hydrolyses identifiés lors de l'étude de l'évolution des tholins en milieu basique.....	211
Figure A. 1 : Courbes d'étalonnage pour la L-alanine, la glycine et le L-acide aspartique ....	212
Figure A. 2 : Courbes d'étalonnage pour l'acide palmitique et l'acide stéarique.....	213
Figure A. 3 : Courbes d'étalonnage pour l'urée, l'acide alpha-aminobutyrique, la $\beta$ -alanine et le N-acétylglycine .....	213
Figure A. 4 : Courbes d'étalonnage pour la sarcosine, l'acide gamma-aminobutyrique, le glycérol et la L-homosérine .....	214





# Introduction

Ce travail de thèse s'inscrit au sein d'un très large et récent domaine scientifique, **l'exobiologie**.

L'exobiologie a pour principal objectif l'étude de la vie dans l'univers, plus précisément, l'étude des origines, la distribution et l'évolution de la vie dans l'univers, ainsi que des structures, y compris moléculaires, et processus, y compris chimiques, associés. Elle s'articule autour de plusieurs grands axes de recherche distincts dont, en particulier :

- L'étude des processus physico-chimiques mis en jeu dans l'apparition de la vie sur Terre.
- **L'étude des processus qui auraient pu ou pourraient induire l'émergence de la vie sur d'autres objets planétaire (planètes ou lunes) ainsi que l'évolution de la matière organique prébiotique dans ces conditions dites extraterrestres.**
- La recherche de la vie et de biosignatures dans le système solaire et sur des exoplanètes (autrement dit des planètes tournant autour d'autres soleils (étoiles)).

Ce travail de thèse se consacre à l'étude de **Titan**, lune de Saturne, qui présente de nombreuses similitudes avec la Terre primitive comme par exemple la présence d'une atmosphère dense et riche en azote. Il se concentre sur le deuxième des axes cités ci-dessus, à savoir l'étude des mécanismes qui pourraient entraîner notamment la formation de briques de vie que sont les acides aminés, les sucres ou les bases azotées. Mes travaux de thèse abordent deux problématiques différentes. D'une part, est étudiée **la possible évolution chimique des aérosols organiques** de Titan lorsque ceux-ci atteignent la surface et qu'ils entrent en interactions avec les structures géologiques qui y sont présentes. D'autre part, est abordée **l'étude des propriétés optiques de ces mêmes aérosols organiques**. La connaissance de telles propriétés physiques peut fournir des informations précieuses pour la compréhension des processus chimiques ayant lieu dans l'atmosphère et à la surface de Titan.

**Le premier chapitre** décrit le contexte général de cet objet d'étude : Titan. Il y est particulièrement détaillé les caractéristiques et la composition de son atmosphère puis les mécanismes impliqués dans la production des aérosols atmosphériques. Et enfin les propriétés de ces aérosols organiques solides y sont également présentées. Ce chapitre permet alors d'introduire les deux questions abordées dans ce travail de thèse et de justifier brièvement leur pertinence ce qui est explicité par la suite dans les chapitre III et IV.

**Le deuxième chapitre** évoque la nécessité de synthétiser des analogues des aérosols organiques de Titan, communément appelé « tholins ». Ensuite, il expose un historique des différents dispositifs expérimentaux permettant leur production avant de décrire l'outil expérimental PLASMA utilisé pour produire les tholins qui ont servi afin de mener à bien les différentes études expérimentales de cette thèse. Et pour finir, le diagnostic d'une contamination en oxygène ainsi que les mesures prises afin de l'éradiquer sont présentés.

**Le troisième chapitre** se consacre à l'étude des propriétés optiques des aérosols organiques de Titan. Après l'évocation du contexte de cette étude, une revue critique concernant les indices de réfraction des aérosols et des tholins de Titan (en anglais) est présentée. En parallèle, des mesures afin de caractériser une matrice de diffusion associée aux tholins y sont détaillées puis comparées à des données théoriques/observationnelles.

**Le quatrième et dernier chapitre** de ce manuscrit de thèse évoque la possibilité d'une présence passée et/ou actuelle de cryovolcanisme puis décrit une composition chimique potentielle du cryomagma avec lequel les aérosols de Titan pourraient interagir. De ce fait, les tholins synthétisés en laboratoire sont soumis à des conditions d'évolution similaires via la mise en place de différents types d'hydrolyses basiques afin de déterminer si des molécules d'intérêts exobiologiques peuvent être produites. Les résultats associés à ces expériences y sont présentés ainsi que les résultats obtenus à partir de l'étude de l'impact de la contamination des tholins en oxygène ont sur les produits d'hydrolyses.

# Chapitre I.

## Contexte Général

La vie aurait émergé sur Terre à partir d'une longue évolution chimique impliquant une chimie dite prébiotique. Ce scénario suppose, au minimum, la présence de matière organique en contact avec de l'eau liquide et sous l'action d'énergie (solaire, thermique, cosmique, etc...). Afin de comprendre les processus chimiques et/ou physiques impliqués dans les origines de la vie sur notre planète, il est nécessaire d'étudier d'autres objets planétaires où ces mécanismes prébiotiques – ou au moins certains d'entre eux - se seraient produits ou se produisent actuellement. En effet, les conditions atmosphériques et surfaciques de la Terre primitive n'ont plus rien à voir avec les conditions actuelles ce qui est notamment dû à l'apparition de la vie. Celle-ci est également responsable de la disparition des traces des organismes vivants primitifs. Ainsi comprendre les origines de la vie en étudiant la Terre telle qu'elle est de nos jours ne pourrait fournir d'éléments suffisants à la résolution de ce mystère. La recherche des origines de la vie sur Terre, est l'une des grandes questions de l'Exobiologie (ou Astrobiologie). Ce domaine scientifique relativement récent a pour objet d'étude la vie dans l'univers. Il inclut en particulier l'étude de ses origines sur Terre, la recherche de traces de vie, présente ou passée ailleurs, mais aussi l'étude de la chimie organique, en particulier d'intérêt prébiotique, dans des environnements extraterrestres.

Trois cibles extraterrestres en particulier sont étudiées depuis plusieurs années :

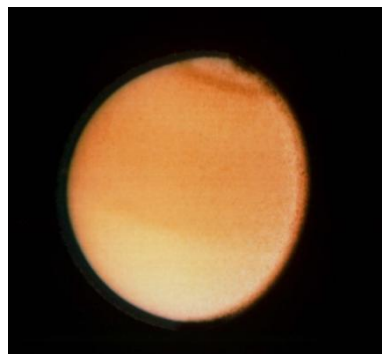
- **Mars** où les objectifs principaux sont la recherche d'une vie passée à la surface.
- Les **comètes** dont le but est d'étudier la chimie organique complexe qui s'y déroule impliquant des composés d'intérêts prébiotiques.
- **Titan** qui présente de nombreuses analogies avec la Terre primitive, avant l'apparition de la vie, et qui est le siège d'une chimie organique active dans son atmosphère mais aussi à sa surface.

C'est sur ce dernier objet planétaire que se concentre ce travail de thèse.

## I. 1. Présentation générale de Titan

Titan a été découvert en 1655 par l'astronome allemand C. Huygens et a reçu son nom deux siècles plus tard par J. Herschel en 1847. Avec un diamètre de 5150 km (soit environ un diamètre deux fois plus petit que la Terre), elle est la plus grosse lune de Saturne parmi les 62 lunes détectées et la seconde plus grosse du système solaire après Ganymède (lune de Jupiter).

Il est le seul objet planétaire du système solaire, avec la Terre, à posséder une atmosphère dense (1,5 bar contre 1 bar pour la Terre) et riche en azote. La présence de cette atmosphère a été suspectée en 1908 par J. Comas i Solas via l'observation d'un obscurcissement autour du disque de la lune. Son existence a été à nouveau considérée par J. Jeans en 1931. Il a montré que compte tenu des températures qui règnent sur Titan, certaines espèces gazeuses devraient être piégées par ce corps planétaire (Jean (1931)). La présence d'une atmosphère a été confirmée par G. Kuiper en 1944. Il a détecté des bandes d'absorption du méthane dans le visible - proche infrarouge (fenêtre atmosphérique 550-850nm) en observant Titan (Kuiper (1944)). La présence du méthane a été confirmée par la suite grâce aux différentes observations spatiales de Titan en 1979 avec les sondes Pioneer 11, puis Voyager 1 en 1980 et Voyager 2 en 1981.



**Figure I. 1 :** Titan observé par la sonde Voyager 1 en 1981.  
*Crédit : NASA/JPL-Caltech.*

L'atmosphère de Titan est principalement composée de diazote et de méthane (sa composition détaillée et ses caractéristiques sont explicitées dans la section I. 2.). Les premières mesures de l'albédo ont été réalisées en 1975 et indiquent que celui-ci est très faible (Caldwell (1975)). Afin d'expliquer ce faible albédo, un modèle suppose la présence de poussière de petites tailles dans la haute atmosphère qui absorberaient le rayonnement UV

(Danielson et al. (1973)). Ceci est également suspecté par Khare et Sagan, la même année, après des expériences en laboratoire (Khare and Sagan (1973)). Les sondes Voyager 1 et Voyager 2 ont également permis de confirmer l'origine de sa couleur orange dans les années 1980 et de l'attribuer à la présence d'aérosols dans son atmosphère.

Titan a une rotation autour de Saturne d'environ 16 jours terrestres et il lui faut environ 30 ans afin d'établir une rotation complète autour du Soleil. Avec une obliquité de  $0,33^\circ$  et compte tenu de celle de Saturne ( $27^\circ$ ), il possède des saisons et chacune d'elle dure environ 7,5 années terrestre.

Titan se trouve à une distance moyenne du Soleil d'environ 10 unités astronomiques (u.a), autrement dit, il est dix fois plus éloigné du Soleil que l'est la Terre. Ainsi, il reçoit seulement 1% du rayonnement solaire terrestre. Il s'agit donc d'un satellite dit « glacé ». Comme la Terre, l'atmosphère de Titan présente un effet de serre notable ; elle est également soumise à un anti-effet de serre (McKay et al. (1991)). Sur Titan, les gaz qui retiennent les rayonnements thermiques sont le diazote ( $N_2$ ), le méthane ( $CH_4$ ) et le dihydrogène ( $H_2$ ). Bien que ces molécules ne présentent pas de moment dipolaire permanent, celles-ci acquièrent un moment dipolaire induit pendant des collisions entre elles, notamment des collisions  $N_2$ - $N_2$ ,  $CH_4$ - $N_2$  et  $H_2$ - $N_2$ . Or pendant ces collisions, ces espèces absorbent le rayonnement infrarouge émis par la surface induisant ainsi une augmentation de la température (McKay (2005)). Ces collisions sont favorisées sur Titan car son atmosphère est extrêmement dense. Cet effet de serre est 25 fois plus important que sur Terre.

De plus, Titan présente un anti-effet de serre notable, dû aux aérosols formés dans son atmosphère. Ils forment différentes couches, analogues aux brumes terrestres. Ces brumes possèdent un faible albédo aux courtes longueurs d'onde et dans le bleu ce qui a pour conséquence l'absorption du rayonnement visible ainsi que le rayonnement thermique de l'atmosphère aux hautes altitudes. En revanche, aux grandes longueurs d'ondes, les aérosols deviennent optiquement minces et permettent ainsi l'échappement du rayonnement infrarouge thermique vers l'espace. Ils ont donc un rôle de refroidissement. La température d'équilibre à la surface de Titan est de 82 K (loi de Stefan-Boltzmann), l'effet de serre est responsable d'une augmentation de 21 K alors que l'anti-effet de serre refroidit de 9 K la température de surface. La température effective à la surface de Titan est donc 94 K.

La dépendance spectrale joue un rôle sur l'apparence des brumes car celles-ci sont situées à des altitudes différentes, elles sont donc sensibles à des longueurs d'onde différentes. De ce fait, selon l'altitude, les brumes de particules n'ont pas le même effet sur les rayonnements incidents : les brumes de particules absorbent dans le visible et dans les courtes longueurs d'onde, et diffusent dans les grandes longueurs d'onde (McKay et al. (1991)) conférant à l'atmosphère sa couleur brun-orangée dans le visible.

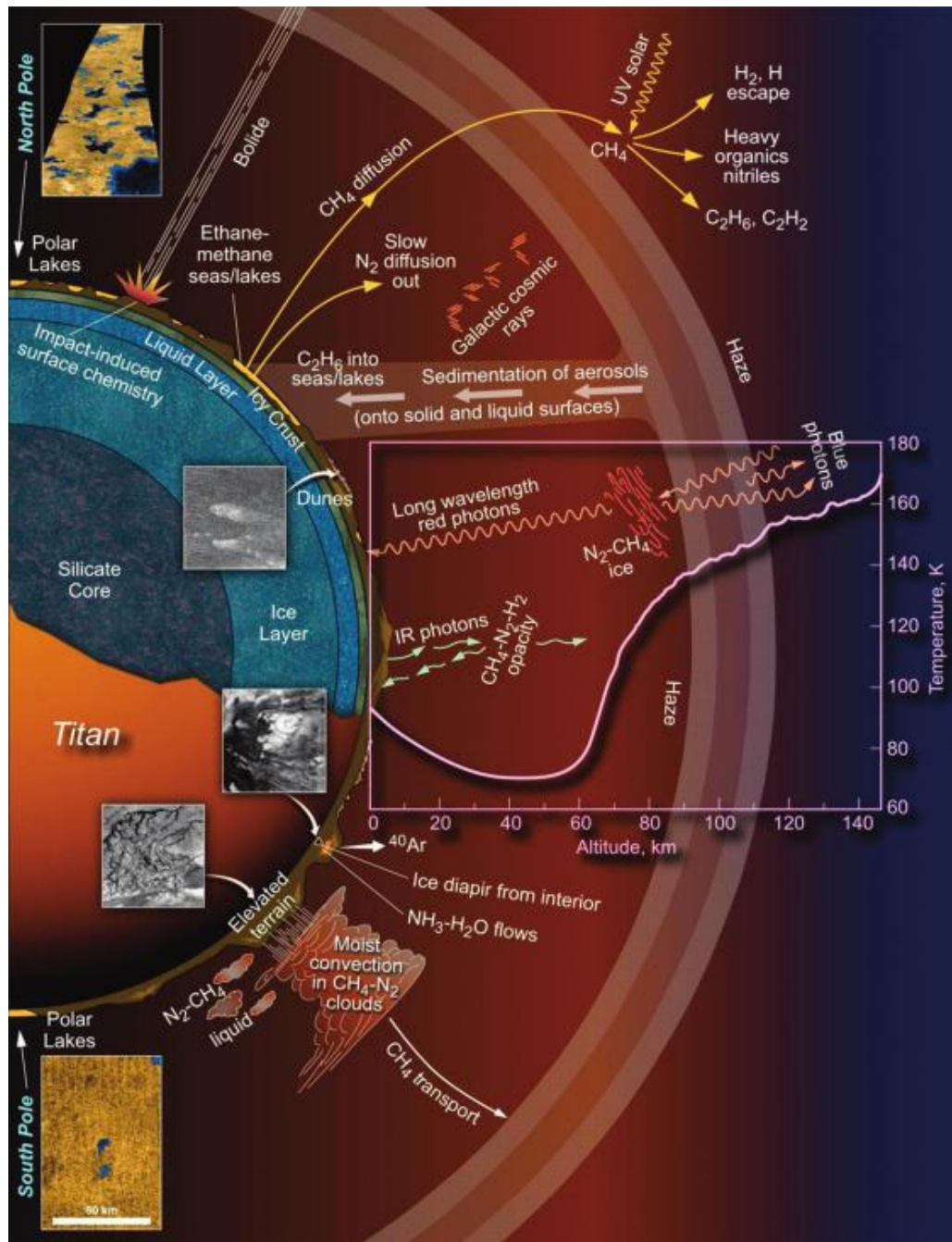


Figure I. 2 : Récapitulatif des différents processus qui se déroulent au sein de Titan

Crédit : NASA/JPL-Caltech.

Titan est également le seul objet planétaire, avec la Terre, à présenter des réservoirs permanents de liquide à sa surface. Toutefois dans le cas de Titan, il ne s'agit pas d'eau. Ces réservoirs sont composés principalement d'éthane et méthane liquide (Stephan et al. (2010)). Les températures et pressions régnant sur Titan permettent l'établissement d'un cycle hydrologique actif, similaire au cycle de l'eau sur Terre. Néanmoins, l'eau est remplacée par le méthane et l'éthane sur Titan (Lunine and Atreya (2008), Czechowski and Kossacki, (2009)). Ainsi des nuages et des précipitations ont lieu induisant la formation de lacs. Les glaces d'eau présentes à la surface de Titan quant à elles jouent le rôle des silicates sur Terre.

Titan a également fait l'objet de nombreuses observations spatiales : Pioneer 11 (1979), Voyager 1 (1980), Voyager 2 (1981), Cassini (2004-prévu jusqu'en 2017), incluant Huygens (2005). Grâce aux découvertes qui découlent de ces observations spatiales, notre connaissance de Titan est beaucoup plus approfondie, à la fois au niveau atmosphérique et surfacique.

Titan se révèle alors être un environnement très complexe où les processus au niveau de l'atmosphère, de la surface, de la sous-surface sont intimement liés.

## **I. 2.    Atmosphère de Titan**

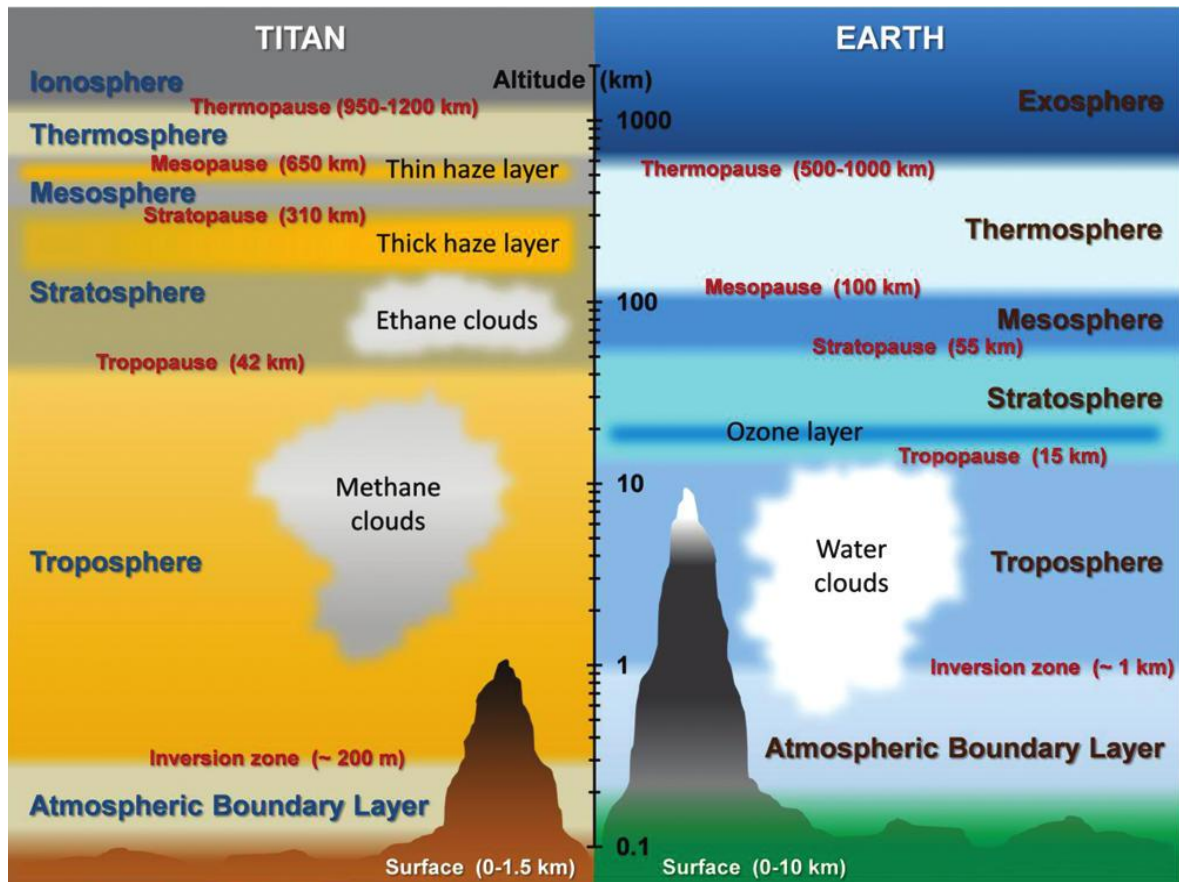
Malgré la présence des aérosols de Titan qui ont, pendant longtemps posé de nombreux problèmes concernant l'observation et la caractérisation de l'atmosphère et la surface de Titan, grâce à l'utilisation de plusieurs fenêtres spectrales atmosphérique, les nombreuses spécificités de l'atmosphère ont été mises en évidence.

### **I. 2. 1.    Caractéristiques générales de l'atmosphère**

La pression de surface de Titan est de 1,5 bar et son atmosphère s'étend sur plus de 1000 km. C'est en partie du à sa gravité plus faible que Titan a une atmosphère qui s'étend jusqu'à des altitudes beaucoup plus élevées que la Terre. En revanche, la structure atmosphérique de Titan est similaire à celle de la Terre avec la présence de différentes couches atmosphériques analogues à celles de l'atmosphère terrestre avec les inversions de température associées : la troposphère, la stratosphère, la mésosphère et la thermosphère

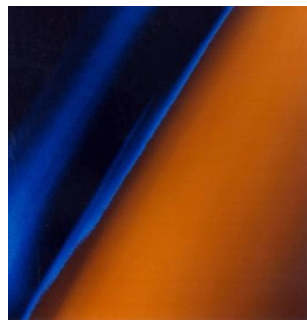


(voir Figure I. 3). Comme sur Terre, le gaz noble le plus abondant est l'argon ( $^{40}\text{Ar}$ ) ce qui suggère que l'atmosphère de Titan s'est formée par le dégazage de l'intérieur de Titan (Niemann et al. (2010)).



**Figure I. 3** : Profil vertical de l'atmosphère de Titan (à gauche) et de la Terre (à droite)  
Crédit : Lorenz and Sotin (2010), Cable et al. (2012).

Le 12 novembre 1980, la sonde Voyager 1 a mis en évidence trois couches de brumes détachées distinctes : une à 200 km d'altitude, une autre à 275 km et qui s'étend sur environ 50 km, en enfin une troisième couche de brumes à environ 500 km d'altitude (NASA website).



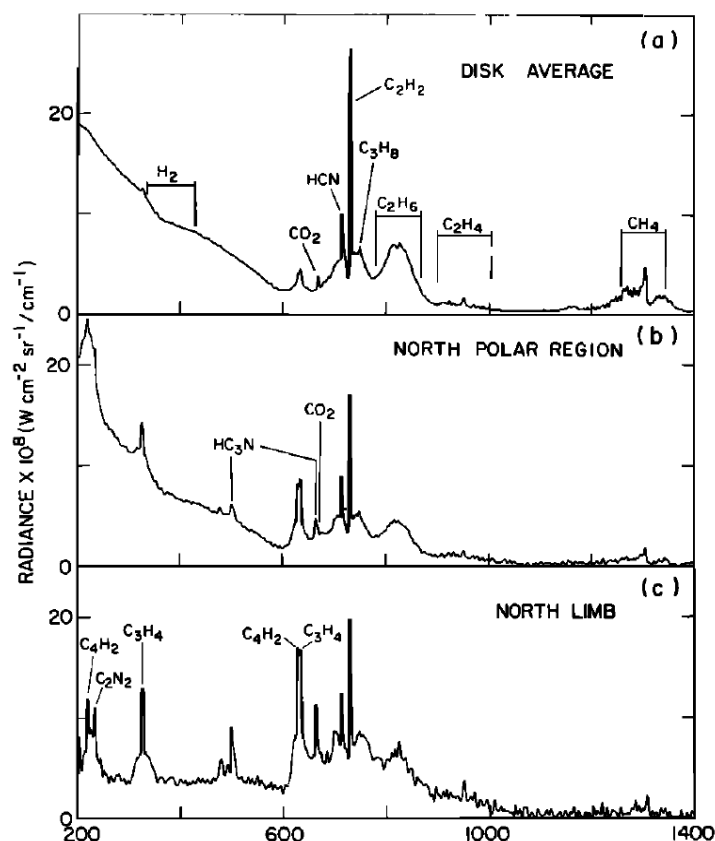
**Figure I. 4** : Les couches détachées observées par Voyager 1  
Crédit : NASA/JPL-Caltech.

D'un point de vue exobiologique ce qui fait la singularité de cette atmosphère est sa composition chimique ainsi que la production d'aérosols organiques solides.

### I. 2. 2. Composition chimique de l'atmosphère

Une des particularités de cette atmosphère est liée aux espèces chimiques qui la composent. En effet, comme cela a été mentionné au préalable, Kuiper a été le premier à détecter du méthane ( $\text{CH}_4$ ) ce qui est confirmé plus tard par Gillett et al. (1973). A cette même époque, des traces de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ) sont détectées dans l'infrarouge proche (Trafton (1972, 1975)).

La présence de L'azote moléculaire ( $\text{N}_2$ ) dans l'atmosphère de Titan a d'abord été suggérée par Lewis (1971) et Hunten (1972). Toutefois, c'est seulement 10 ans plus tard, avec l'arrivée de la mission Voyager 1 et en particulier avec l'instrument UVS (UltraViolet Spectrometer), que l'azote est identifié et qu'il est mis en évidence qu'il s'agit du composé majoritaire de l'atmosphère de Titan (Broadfoot et al. (1981)). Grâce à un spectromètre infrarouge IRIS (Infrared Radiometer and Interferometer Spectrometer) à bord des sondes Voyager, de nombreux spectres ont été enregistrés balayant ainsi une large gamme de latitude/longitude. Ces spectres ont permis la détection du méthane ( $\text{CH}_4$ ) en tant que second composé majoritaire de l'atmosphère de Titan (Hanel et al. (1981)). Mais d'autres espèces minoritaires ont également été identifiées dans l'atmosphère après une étude précise des spectres. En plus de l'éthane ( $\text{C}_2\text{H}_6$ ), de l'éthylène ( $\text{C}_2\text{H}_4$ ) et de l'acétylène ( $\text{C}_2\text{H}_2$ ) qui avaient déjà été détectées dans le moyen infrarouge (Gillett (1975)), l'acide cyanhydrique (HCN), le propane ( $\text{C}_3\text{H}_8$ ), le méthyle acétylène ( $\text{C}_3\text{H}_4$ ), le diacétylène ( $\text{C}_4\text{H}_2$ ), le cyanoacétylène ( $\text{HC}_3\text{N}$ ), le cyanogène ( $\text{C}_2\text{N}_2$ ) ont été identifiés (Hanel et al. (1981), Maguire et al. (1981), Kunde et al. (1981)). Deux ans plus tard, une nouvelle analyse de ces spectres a permis l'identification du dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ) en très faible quantité mais répartie uniformément sur l'ensemble de la lune (Samuelson et al. (1983)) en opposition aux autres espèces citées précédemment. Il s'agit de la première détection de composés oxygénés dans l'atmosphère de Titan. Par la suite, le monoxyde de carbone (CO) est détecté depuis la Terre dans un premier temps dans le domaine de l'infrarouge proche (Lutz et al. (1983)) puis dans le domaine millimétrique (Marten et al. (1988)).



**Figure 1. 5 : les spectres obtenus par IRIS à trois latitudes différentes.**  
 Crédit : Samuelson et al. (1983).

De plus, en combinant des spectres obtenus par IRIS dans la région du pôle nord avec un modèle de transfert radiatif, il a été possible de mettre en évidence la présence du dicyanoacétylène (C<sub>4</sub>N<sub>2</sub>) dans la stratosphère dans cette zone (Samuelson et al. (1997a)).

D'autres observations ont également permis la détection de nouvelles espèces. En effet, la détection de la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) s'est faite grâce au télescope spatial ISO (Infrared Space Observatory) et en particulier avec un des deux spectromètres à bord de celui-ci, le SWS (Short Wavelength Spectrometer) qui observe dans l'infrarouge moyen (2,5 – 45 μm) (Coustenis et al. (1998)). La présence d'acétonitrile (CH<sub>3</sub>CN), a été mise en évidence grâce à l'observation de la stratosphère de Titan dans le domaine micro-onde avec le télescope IRAM, qui a également permis de confirmer la présence de l'acide cyanhydrique (HCN) et du cyanoacétylène (HC<sub>3</sub>N) (Marten et al. (2002)).

Enfin, avec la mission Cassini-Huygens, la présence de ces espèces a été confirmée et d'autres composés se sont ajoutés à la liste : l'acétylène mono-deutééré (C<sub>2</sub>HD), le toluène (C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>), l'anthracène (C<sub>14</sub>H<sub>10</sub>), le propène (C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>), le benzène (C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>), le propionitrile (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>CN),

le cyanoéthylène ( $C_2H_3CN$ ) (de Kok et al. (2007a), Waite et al. (2007), Coustenis et al. (2010), Niemann et al. (2010)).

Compounds	Mixing ratio	Compounds	Mixing ratio
<i>Main constituents</i>		<i>N-organics</i>	
Dinitrogen $N_2$	0.98	Methanenitrile HCN	$9.7 \times 10^{-7}$
Methane $CH_4$	0.0148	Propenenitrile $HC_3N$	$4.6 \times 10^{-8}$
Dihydrogen	$\sim 0.001$	Ethanedinitrile $C_2N_2$	$1.4 \times 10^{-8}$
<i>Other hydrocarbons</i>		Ethanenitrile $CH_3CN$	$2.0 \times 10^{-8}$
Ethane $C_2H_6$	$1.1 \times 10^{-5}$	Butynedinitrile $C_4N_2$	Solid phase
Ethene $C_2H_4$	$5.5 \times 10^{-7}$	Propanenitrile $C_2H_5CN$	$\sim 2 \times 10^{-7}$
Ethyne $C_2H_2$	$5.1 \times 10^{-6}$	Propenenitrile $C_2H_3CN$	$\sim 4 \times 10^{-7}$
$C_2HD$	$2.0 \times 10^{-9}$	<i>O-compounds</i>	
Propane $C_3H_8$	$6.9 \times 10^{-7}$	Carbon monoxide CO	$4.7 \times 10^{-5}$
Propene $C_3H_6$	$\sim 3 \times 10^{-6}$	Carbon dioxide $CO_2$	$1.4 \times 10^{-8}$
Propyne $C_3H_4$	$2.4 \times 10^{-8}$	Water $H_2O$	$4.0 \times 10^{-10}$
Butadiyne $C_4H_2$	$2.3 \times 10^{-8}$	<i>Rare gases</i>	
Benzene $C_6H_6$	$4.2 \times 10^{-9}$	Argon $^{40}Ar$	$3.4 \times 10^{-5}$
Toluene $C_7H_8$	Inferred	Argon $^{36}Ar$	$2.1 \times 10^{-7}$
Anthracene $C_{14}H_{10}$	Inferred	Neon $^{22}Ne$	$2.8 \times 10^{-7}$

**Tableau I. 1 :** Récapitulatif des composés détectés dans l'atmosphère de Titan

Crédit : Raulin et al. (2012).

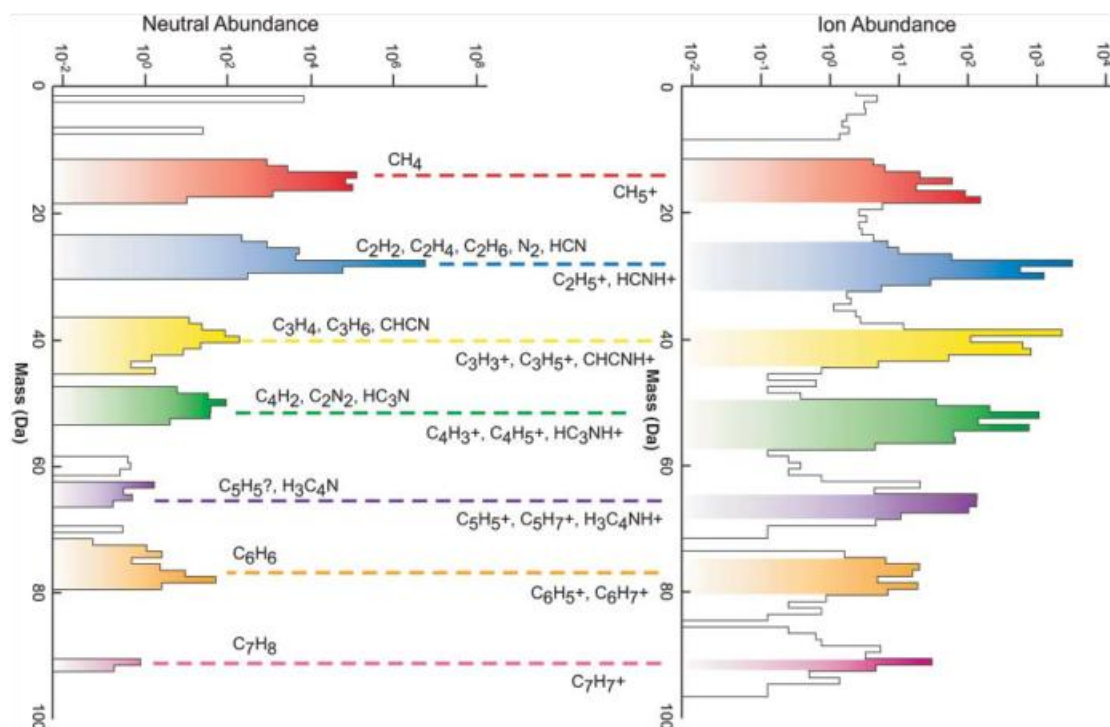
La présence de toutes ces espèces dans la stratosphère indique une chimie active initiée par la dissociation de  $N_2$  et  $CH_4$  dans la haute atmosphère.

### I. 2. 3. Formation des aérosols dans l'atmosphère

Aujourd'hui, grâce à la mission Cassini-Huygens, la formation des aérosols dans l'atmosphère et leur sédimentation à la surface est mieux comprise.

Leur formation commencerait dans la haute atmosphère, autrement dit dans la thermosphère et ionosphère (au-dessus de 650km), par photochimie et impact électronique. En effet, plusieurs hydrocarbures et nitriles ont été détectés à 950-1150 km d'altitude par l'instrument INMS (Ion Neutral Mass Spectrometer) à bord de l'orbiteur Cassini. En associant INMS et l'instrument CAPS (Cassini Plasma Spectrometer), il a été mis en évidence la présence de ions lourds chargés positivement (de masse moléculaire allant jusqu'à 350 daltons) et négativement (de masse moléculaire allant jusqu'à 8000 daltons). Afin

d'expliquer la présence de ces ions de haute masse chargés négativement, il a été proposé qu'une chimie complexe entre molécules neutres et ions joue un rôle important dans la formation des aérosols et que celle-ci débute donc la ionosphère (Waite et al. (2007)).



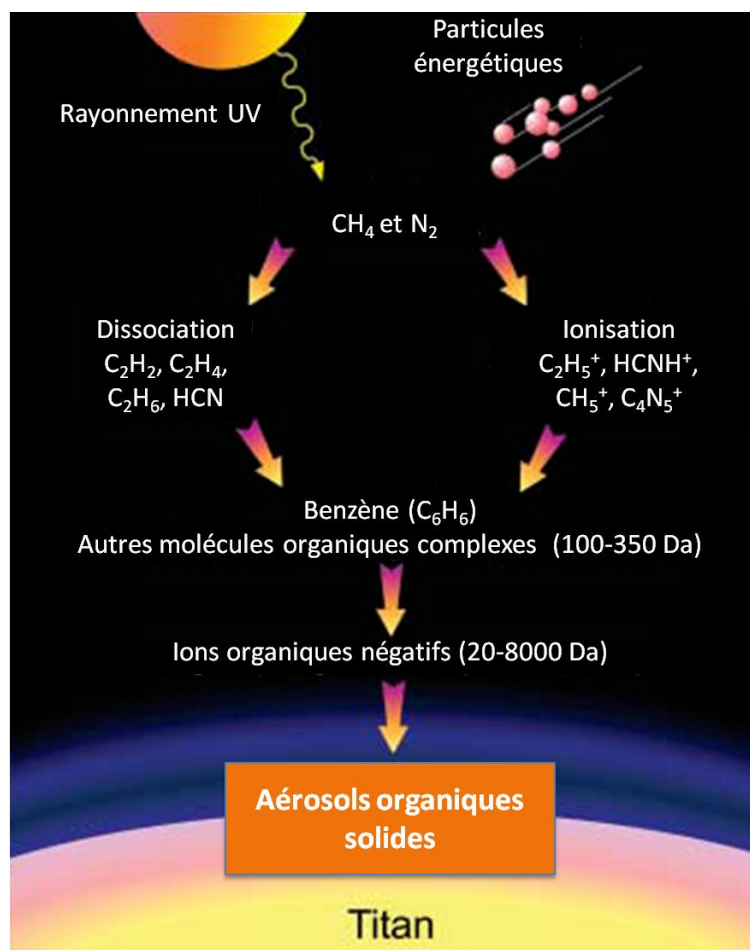
**Figure I. 6 :** Spectres obtenus par INMS pour les molécules neutres (à gauche) et pour les ions correspondants (à droite) lors d'un vol (T19) entre 950-1000 km  
Crédit : Waite et al. (2007).

Les molécules de méthane se photodissocient sous l'effet du rayonnement UV-solaire ( $\lambda < 155$  nm) pour former des radicaux ( $\text{CH}$ ,  $\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_3$ ) qui évoluent pour former des hydrocarbures. Tandis que pour les molécules de diazote, ce sont principalement les électrons de fortes énergies provenant de la magnétosphère de Saturne qui interviennent et provoquent leur dissociation en radicaux très réactifs. Le diazote se dissocie sous l'effet du rayonnement solaire ( $\lambda < 80$  nm), mais majoritairement sous l'action d'électrons de la magnétosphère saturnienne (Krasnopolsky (2009)). La dissociation de l'azote moléculaire conduit à la formation de radicaux azotés très réactifs.

Les nitriles, quant à eux, sont formés dans la thermosphère ( $h > 700$  km) par l'interaction des radicaux issus de la dissociation de  $\text{N}_2$  avec les hydrocarbures (Lavvas et al. (2008a)).

Dans la mésosphère, les hydrocarbures sont photolysés ( $\lambda > 155$  nm) donnant naissance à des hydrocarbures plus lourds et à des molécules organiques complexes (Lavvas et al. (2008b)).

Les molécules provenant de ces deux voies de dissociation réagissent entre elles pour former des molécules de plus en plus grosses et complexes qui vont évoluer par coagulation ou condensation et ainsi aboutir à des aérosols organiques solides. Ces aérosols sont les constituants majoritaires de la couche détachée dans la stratosphère (Krasnopolsky (2010)). Dans la troposphère ( $h < 42$  km), les aérosols jouent le rôle de noyau de condensation pour différentes espèces, notamment le méthane ( $\text{CH}_4$ ) et l'acide cyanhydrique (HCN) pendant leur sédimentation à la surface de par leur poids (Lavvas et al. (2010, 2011)).



**Figure I. 7 :** Diagramme illustrant la formation des aérosols de Titan.  
Crédit : adapté de Waite et al. (2007).

Une fois qu'ils ont atteint la surface, les aérosols entrent en interaction avec les structures géologiques qui y sont présentes. Selon la nature de ces structures, des réactions chimiques peuvent être initiées et aboutir à la formation de molécules d'intérêts exobiologiques. Cette question est l'une des deux problématique abordées durant mes travaux de thèse ce qui est détaillé dans le chapitre IV.

### I. 3. Propriétés des aérosols organiques solides de Titan

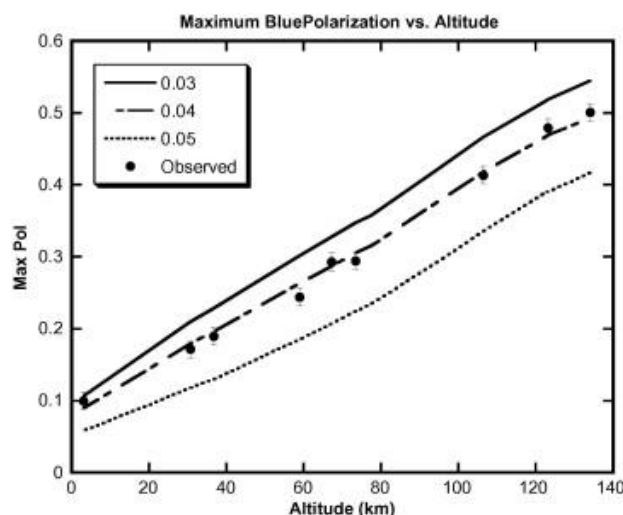
Les aérosols de Titan jouent un rôle important dans le transfert radiatif (McKay et al. (1989, 1991)), dans la dynamique atmosphérique et la climat (Rannou et al. (2002)), dans la composition et les propriétés de l'atmosphère mais aussi de la surface. Ils jouent également un rôle dans les possibilités d'observation de Titan, pour une large gamme spectrale notamment dans l'UV-visible et proche infrarouge (Rodriguez et al. (2003)).

Ils sont donc impliqués dans différents processus et pour certains d'entre eux, leur implication est encore mal comprise. C'est pourquoi, il est donc fondamental de connaître leurs propriétés afin de comprendre leur impact sur ces différents paramètres.

#### I. 3. 1. Caractéristiques physiques des aérosols/brumes

Avec Pioneer 11 et Voyager, les premières hypothèses concernant la taille des aérosols ont été émises. En effet, afin d'expliquer la polarisation linéaire observée (quasiment 100% à 90°), il est alors supposé qu'il s'agit de petites particules (Tomasko and Smith (1982), West et al. (1983)). La notion d'un ensemble d'un grand nombre de petits monomères regroupés en larges agrégats est proposée par West (1991) afin d'expliquer la polarisation élevée ainsi que la forte diffusion vers l'avant de la lumière par les aérosols qui ont été observées.

Néanmoins avec la mission Cassini-Huygens et en particulier l'instrument DISR (Descent Imager/Spectral Radiometer) présent à bord de la sonde atmosphérique Huygens, il a été possible de faire des mesures du degré de polarisation linéaire pendant la descente de l'atterrisseur à travers l'atmosphère de Titan. Ainsi il a été possible de contraindre la polarisation par diffusion seule produite par les aérosols à différentes altitudes et par conséquent déterminer la distribution granulométrique des monomères selon l'altitude où ils se trouvent. Ainsi Tomasko et al. (2009) ont développé un modèle qui utilise comme données d'entrée un ensemble de particules sous forme d'agrégat fractal avec différentes tailles de monomères et ensuite compare la polarisation qui en résulte avec celle observée par DISR. La taille de monomères qui induit une polarisation qui se rapproche le plus de celle observée par DISR est un rayon de  $0.04 \pm 0.01 \mu\text{m}$  entre 150 km d'altitude et la surface de Titan (Figure I. 8) (Tomasko et al. (2009)).



**Figure 1. 8 :** Les valeurs maximales de la polarisation linéaire obtenues par DISR (point) dans le bleu (491 nm) comparées avec celles obtenues par le modèle pour des monomères avec un rayon de 0.03, 0.04 et 0.05  $\mu\text{m}$  (ligne en pointillé)  
*Crédit : Tomasko et al. (2009).*

En ce qui concerne le nombre de monomères constituant les particules, selon la même étude, environ 4300 monomères sont nécessaires pour que les mesures réalisées par DISR de la couronne solaire soient en accord avec celles du modèle (Tomasko et al. (2009)).

### I. 3. 2. Composition chimique des aérosols/brumes

Les aérosols sont constitués de deux phases : une phase condensée composée d'espèces volatiles et une phase réfractaire donc la composition est encore très peu documentée à ce jour.

#### I. 3. 2. 1. Informations obtenues avec la mission Cassini-Huygens

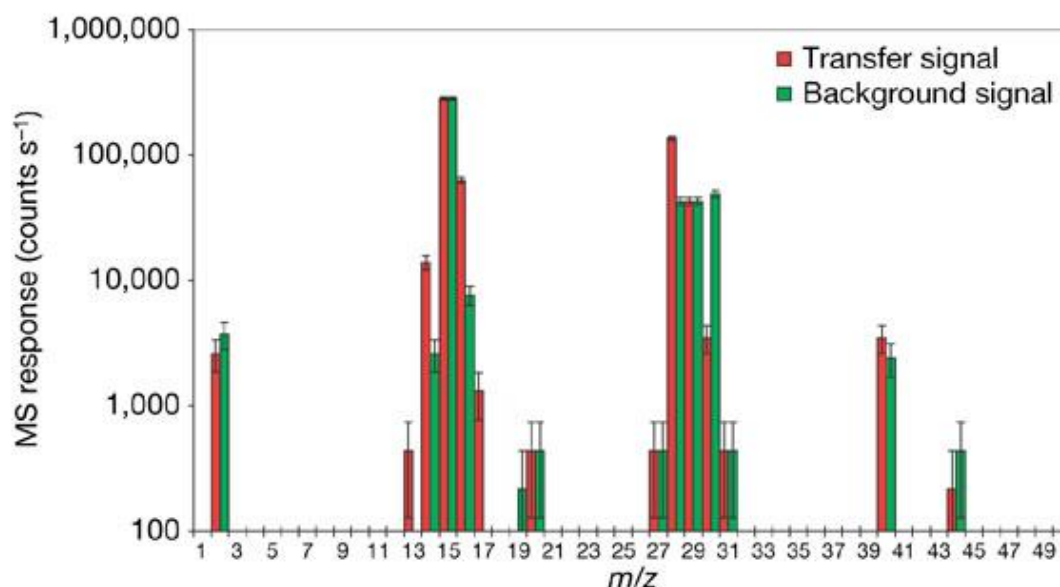
Les seules données directes *in-situ* disponibles à ce jour concernant la composition chimique des aérosols de Titan sont celles obtenues à partir de l'instrument ACP (Aerosol Collector and Pyrolyzer) présent à bord de l'atterrisseur Huygens. Cet instrument est couplé à une autre expérience de la sonde Huygens : GC-MS, un Chromatographe en Phase Gazeuse lui même couplé à un Spectromètre de Masse (CPG-SM – le principe de cet outil analytique est détaillé dans le chapitre IV). Pendant la descente de Huygens, ACP a collecté deux échantillons différents : le premier entre les altitudes 130-35 km et le second aux altitudes



25-20 km. L'analyse de ces échantillons s'est faite en trois étapes (Israel et al. (2002)), en utilisant l'analyse par spectrométrie de masse de l'instrument GC-MS:

- *La première étape* : l'échantillon est analysé directement, sans chauffage préalable, ce qui permet la caractérisation des composés les plus volatils de la phase condensée.
- *La seconde étape* : l'échantillon restant après la première étape est chauffé par ACP à 250°C ce qui permet la vaporisation et donc l'identification de tous les autres composés volatiles.
- *La troisième étape* : après la seconde étape, ce qui reste de l'échantillon est chauffé à 600°C par ACP ce qui provoque la pyrolyse des composés constituant la phase réfractaire des aérosols en espèces gazeuses, permettant leur analyse par l'instrument GC-MS

Les principaux résultats de ces analyses après pyrolyse des échantillons à 600°C (voir Figure I. 9) est l'identification de l'ammoniac ( $\text{NH}_3$  -  $m/z=17$ ) et du cyanure d'hydrogène ( $\text{HCN}$  -  $m/z=27$ ).



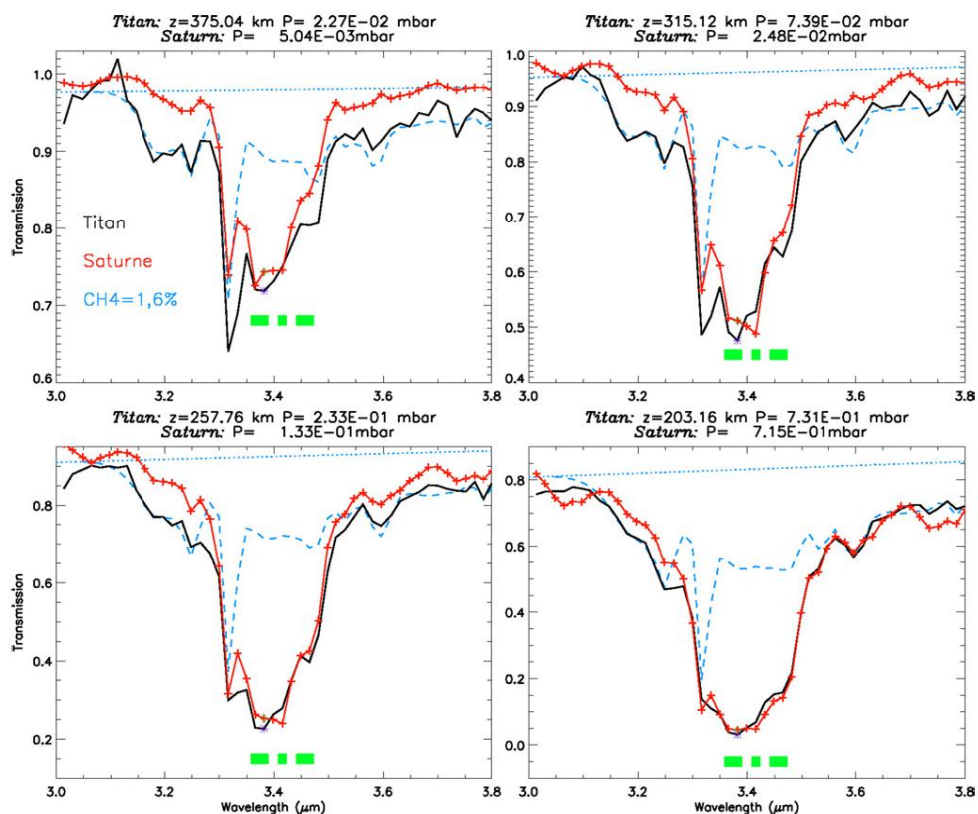
**Figure I. 9** : spectre de masse concernant l'échantillon récolté aux altitudes 130-135 km après pyrolyse à 600°C. Le signal lié à l'échantillon est représenté en rouge tandis qu'en vert, il s'agit du bruit de fond.  
Crédit : Israel et al. (2005).

La présence de ces deux espèces dans le noyau réfractaire des aérosols de Titan montre clairement l'incorporation du carbone et de l'azote pendant leur formation (Israel et al. (2005)) et vient conforter l'hypothèse que les aérosols sont un puits vis-à-vis de l'azote

atmosphérique (McKay et al. 1996). Néanmoins, une des limites majeurs d'ACP est que les données pour  $m/z > 50$  ne sont pas fiables ce qui empêche la détection de composés aromatiques comme le benzène ( $C_6H_6$  -  $m/z = 78$ ) par exemple dont la présence est suspectée par différents modèles (Lebonnois et al. (2002), Wilson and Atreya (2003)). De plus, il n'y a pas de différence notable entre les deux échantillons collectés à des altitudes différentes ce qui suggère que les aérosols se trouvant entre 130 et 20 km sont de composition chimique similaire.

Une autre approche peut être suivie pour déterminer la composition chimique des aérosols de Titan : l'étude de leur signature infrarouge. Trois instruments ont largement contribué à documenter ce domaine : l'instrument VIMS (Visible and Infrared Mapping Spectrometer), CIRS (Composite InfraRed Spectrometer) à bord de l'orbiteur Cassini et DISR (Descent Imager/Spectral Radiometer) à bord de la sonde Huygens.

Les spectres obtenus avec l'instrument VIMS ont permis de détecter une bande d'absorption à  $3.4 \mu m$  qui a également été caractérisée dans l'atmosphère de Saturne (Bellucci et al. (2009)).



**Figure I. 10 :** Comparaison de la signature spectrale à  $3.4 \mu m$  observée dans l'atmosphère de Titan (noir), de Saturne (rouge) et celle obtenue avec le modèle développé par Bellucci et al. (2009) (bleu)  
Crédit : Bellucci et al. (2009).

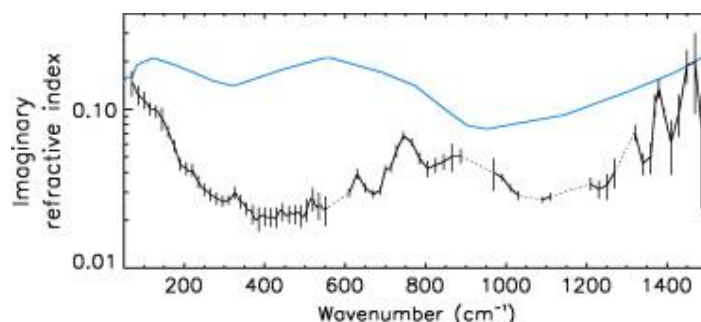
Rannou et al. (2010) confirment la présence de cette bande d'absorption en combinant les données VIMS et DISR. Cette bande d'absorption ne peut être uniquement expliquée par l'absorption du méthane gazeux dans l'atmosphère c'est pourquoi Bellucci et al. (2009) suggèrent une source d'absorption supplémentaire : les aérosols. Cette signature spectrale pourrait être liée à la présence de liaisons C-H d'hydrocarbures aliphatiques. Toutefois, ces spectres ne donnent pas d'informations sur la nature du groupement fonctionnel/molécule auquel ces chaînes aliphatiques pourraient être liées (Bellucci et al. (2009)). Toutefois, il semblerait que ces hydrocarbures aliphatiques soient « fixés » à de grosses molécules organiques.

Avec l'instrument CIRS, d'autres signatures spectrales dans l'infrarouge ont été caractérisées (De Kok et al. (2007), Vinatier et al. (2010, 2012), Anderson and Samuelson (2011)) dont les principales sont observées à 630, 745 et 1380  $\text{cm}^{-1}$ . De plus, en caractérisant la dépendance spectrale de la partie imaginaire de l'indice de réfraction des aérosols de Titan, de nouvelles signatures spectrales bien distinctes ont été mis en évidence à 140, 220, 290, 700, 900, 1300 et 1450  $\text{cm}^{-1}$  et une absorption qui augmente de 200 à 70  $\text{cm}^{-1}$  (voir Figure I. 11). La présence des bandes à 1380 et 1450  $\text{cm}^{-1}$  vient appuyer l'hypothèse de la présence de chaînes carbonées aliphatique dans les aérosols de Titan.

En ce qui concerne les autres bandes, leur interprétation reste encore incertaine. Cependant, plusieurs suggestions ont été émises (De Kok et al. (2007), Vinatier et al. (2010, 2012), Anderson and Samuelson (2011)) :

- A 140  $\text{cm}^{-1}$  : elle pourrait être due à la présence de HAP (Hydrocarbures Aromatiques Polycycliques) ou à des molécules aromatiques azotées.
- A 220  $\text{cm}^{-1}$  : elle pourrait être due à la présence de glaces de propionitrile.
- A 630  $\text{cm}^{-1}$  : elle pourrait être due à la flexion de la liaison C-H dans  $-\text{CH}=\text{CH}-$  ou dans  $\equiv\text{CH}$ .
- A 700  $\text{cm}^{-1}$  : elle pourrait être due à la vibration de la liaison C-H dans  $-\text{CH}=\text{CH}-$
- A 745  $\text{cm}^{-1}$  : elle pourrait être due à la présence de molécules aromatiques.
- A 900  $\text{cm}^{-1}$  : elle pourrait être due à la vibration de la liaison C-H dans des groupements alcène ou aromatique.

- A  $1300\text{ cm}^{-1}$  : elle pourrait être due à l'étirement de la liaison C-N dans des amines aromatiques.



**Figure I. 11 :** partie imaginaire de l'indice de réfraction dérivée des données CIRS à 193 km d'altitudes (noir) pour des nombres d'onde allant de 70 à 1500  $\text{cm}^{-1}$   
*Crédit : Vinatier et al. (2012).*

Les données VIMS et CIRS renforcent donc l'idée que les aérosols de Titan seraient constitués d'espèces carbonées riche en hydrogène.

#### I. 3. 2. 2. Informations obtenues avec des études en laboratoire

Même avec l'arrivée de la mission Cassini-Huygens dans le système saturnien, très peu d'informations sont disponibles concernant la composition chimique des aérosols de Titan. Afin de pallier ce manque de données des expériences en laboratoire sont menées depuis les années 1980 afin de synthétiser des analogues des aérosols de Titan (appelés « Tholins ») dans le but de pouvoir les étudier et ainsi mieux comprendre, entre autre, leur composition chimique (les méthodes de synthèse de ces analogues sont détaillées dans le chapitre II de cette thèse). Il existe deux grandes classes d'analogues, ceux synthétisés via une décharge électrique et ceux synthétisés à partir d'un flux UV. Les aérosols provenant de ces deux méthodes de synthèse présentent des différences vis-à-vis de leur composition chimique. Le mélange gazeux initial utilisé joue également un rôle important sur la composition finale des analogues qui en résultent. Cable et al. (2012) ont réalisé une revue détaillée des tholins de Titan, incluant la liste de toutes les espèces détectées dans ces produits solides, d'un type d'analogues à un autre.

Il a été mis en évidence que quelle que soit la méthode de synthèse des analogues, une grande variété de familles chimiques est produite lors de leur synthèse. On retrouve une

large gamme de familles pour les analogues synthétisés à partir d'un plasma froid à savoir des hydrocarbures saturés, aromatiques et insaturés, mais aussi des amines primaires et secondaires, des nitriles, des hétérocycles ainsi que des composés oxygénés. Ces derniers sont produits pendant la synthèse des analogues seulement si le mélange gazeux initial contient en plus du méthane et du diazote, du monoxyde de carbone ou dans le cas où le processus de synthèse a été contaminé par de l'oxygène terrestre (cf. Cable et al. (2012)).

Méthode de production des analogues		Hydrocarbures saturés (CH <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , ...)	Hydrocarbures aromatiques (C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>10</sub> H <sub>8</sub> , ...)	Hydrocarbures insaturés (C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , ...)	Amines (NH <sub>3</sub> , RNH <sub>2</sub> , ...)	Hétérocycles (pyridine, tétrazine, ...)	Nitriles (HCN, CH <sub>3</sub> CN, ...)	Composés oxygénés (aldéhydes, cétones, ...)
Décharge électrique	Plasma froid	D <sup>a,b,c</sup>	D <sup>a,b,c</sup>	D <sup>a,b,c</sup>	D <sup>a,b</sup>	D <sup>a,b</sup>	D <sup>a,b,c</sup>	D <sup>a,b,c,d</sup>
	Plasma chaud	D <sup>a</sup>	D <sup>a</sup>	D <sup>a</sup>	-	-	D <sup>a</sup>	D <sup>a,d</sup>
Flux UV	λ < 80nm	D <sup>a</sup>	D <sup>a</sup>	D <sup>a</sup>	D <sup>a</sup>	-	D <sup>a</sup>	D <sup>a,d</sup>
	λ > 100nm	D <sup>a,e,f,g,h</sup>	D <sup>a,e,g,h</sup>	D <sup>a,e,f,g,h</sup>	D <sup>h</sup>	-	D <sup>e,g,h</sup>	D <sup>d,f,g</sup>

**Tableau I. 2** : résumé des différentes familles chimique détectées dans les analogues des aérosols de Titan en laboratoire.

D<sup>x</sup> = composés détectés pour des analogues (x) synthétisés dans des conditions spécifiques.

<sup>a</sup> composés détectés pour des analogues synthétisés à partir d'un mélange gazeux initial de 1-10% CH<sub>4</sub> dans N<sub>2</sub>.

<sup>b</sup> composés détectés après pyrolyse des analogues.

<sup>c</sup> composés détectés pour des analogues synthétisés à partir d'un mélange gazeux initial de 1-10% CH<sub>4</sub> dans N<sub>2</sub> avec 0.01% de CO.

<sup>d</sup> composés détectés pour des analogues contaminés par l'oxygène/vapeur d'eau.

<sup>e</sup> composés détectés pour des analogues synthétisés à partir d'un mélange gazeux initial de 12-20% CH<sub>4</sub>, 73-88% N<sub>2</sub>, 5-6% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 0.6% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub> et 0.6% HCN.

<sup>f</sup> composés détectés pour des analogues synthétisés à partir d'un mélange gazeux initial de 1.8% CH<sub>4</sub>, 98% N<sub>2</sub>, 0.035% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 0.03% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 0.0017% C<sub>3</sub>HN et 0.02% HCN ou 0.003% CO.

<sup>g</sup> composés détectés pour des analogues synthétisés à partir d'un mélange gazeux initial de 1.8% CH<sub>4</sub>, 98% N<sub>2</sub>, 0.035% C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>, 0.03% C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>, 0.0017% C<sub>3</sub>HN.

<sup>h</sup> composés détectés pour des analogues synthétisés à partir d'un mélange gazeux initial de 1-10% CH<sub>4</sub> dans N<sub>2</sub> avec C<sub>3</sub>HN.

Crédit : Tableau adapté de Cable et al. (2012).

### I. 3. 3. Propriétés optiques des aérosols/brumes

L'interaction aérosol - rayonnement peut-être déterminée si la quantité de rayonnement absorbée et diffusée par les aérosols est connue ainsi que la contribution de l'absorption qui induit cette extinction, et la distribution angulaire de la diffusion. Les grandeurs physiques traduisant ces phénomènes sont l'épaisseur optique, l'albédo de diffusion simple et la fonction de phase respectivement. Les propriétés d'absorption des aérosols sont directement dépendantes de sa composition chimique et de la partie imaginaire de l'indice

de réfraction. Plus celle-ci est grande, plus l'aérosol sera absorbant et donc plus l'albédo de diffusion simple sera petit.

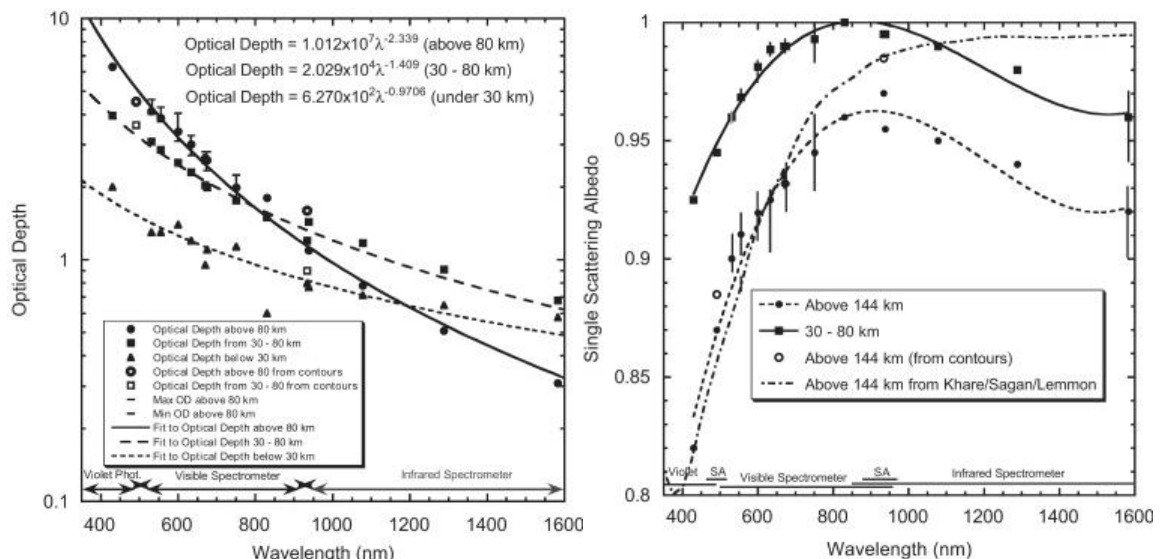
Avant même l'arrivée de la mission Cassini-Huygens en 2004 dans le système saturnien, plusieurs données et résultats ont permis d'avoir un avant gout des propriétés optiques des aérosols de Titan. En effet, des observations réalisées avec Voyager montrent que les aérosols sont responsables d'une forte diffusion vers l'avant de la lumière ainsi qu'une forte polarisation linéaire de la lumière pour des angles de diffusion aux environ de  $90^\circ$  (Rages et al. (1983), Hunten et al. (1984)). C'est d'ailleurs ce premier constat qui a permis de comprendre que les aérosols de Titan n'étaient pas des sphères mais de larges agrégats composés de petits monomères (West (1991)). A la même époque, il a également été pointé du doigt que les aérosols de Titan étaient responsables du faible albédo de Titan ce qui indiquait qu'ils étaient, dans la haute atmosphère, opaques dans l'UV et brillant dans le visible et le proche-IR (Rages and Pollack (1980)). De plus, comme cela été mentionné précédemment, les aérosols de Titan ont un faible albédo (voir Figure I. 12) dans le bleu et aux courtes longueurs d'onde ce qui leur permet d'absorber le rayonnement UV et donc d'induire un réchauffement du corps planétaire. En revanche, aux grandes longueurs d'onde, ils deviennent optiquement minces, laissant le rayonnement thermique s'échapper vers l'espace refroidissant ainsi l'atmosphère (McKay et al. (1991)).

Toutefois, les profils en fonction de l'altitude et les longueurs d'onde de l'épaisseur optique et l'albédo de diffusion simple ont pu être contraints seulement depuis les mesures réalisées par DISR pendant la descente de la sonde Huygens.

L'albédo de diffusion simple ( $w_0$ ) renseigne sur la part de la diffusion dans l'extinction. Si un aérosol n'est pas absorbant et que l'extinction est due à 100% de diffusion, alors  $w_0 = 1$ . Plus un aérosol est absorbant, plus la partie imaginaire de son indice de réfraction est grande et plus son albédo de diffusion simple est petit. Comme le montre la Figure I. 12, l'albédo de diffusion simple augmente entre 140 et 80 km, ainsi les aérosols sont moins absorbants quand on s'enfonce dans l'atmosphère ce qui pourrait indiquer que certains aérosols sont soumis à un dépôt (du type « coating ») d'espèces gazeuses aux basses altitudes. L'albédo de diffusion simple aux altitudes inférieures et supérieures à 80 km présente une dépendance spectrale similaire, avec un maximum centré aux alentours de 850 nm. Toutefois, ce

maximum est légèrement décalé vers des longueurs d'onde inférieures pour les altitudes comprises entre 80 et 30 km. Ceci suggère qu'en dessous de 30 km, il y aurait à la fois des aérosols dits primaires ((formés lors des processus initiaux dans la haute atmosphère) dont certains subissent le « coating », mais aussi des aérosols organiques dits secondaires (AOS) sur lesquels des espèces organiques ont condensé (Tomasko et al. (2008)). En effet, comme ces deux types d'aérosols n'ont pas les mêmes propriétés physiques, ils possèdent une dépendance spectrale vis à vis de l'albédo de diffusion simple différente. Ceci peut expliquer que la résultante des deux a pour résultat ce léger décalage du maximum vers les faibles longueurs d'onde.

Le fait que la dépendance spectrale de l'albédo de diffusion simple à 80-30 km d'altitude soit proche de celle pour les altitudes supérieures à 144 km suggère que c'est la présence des aérosols organiques primaires qui domine aux basses altitudes.



**Figure I. 12 :** l'épaisseur optique (gauche) et l'albédo de diffusion simple (droite) dérivés des mesures DISR.

Gauche : les points représentent les données DISR pour trois altitudes dans l'atmosphère tandis que les lignes représentent l'épaisseur optique la plus proche des données DISR obtenue par modélisation.

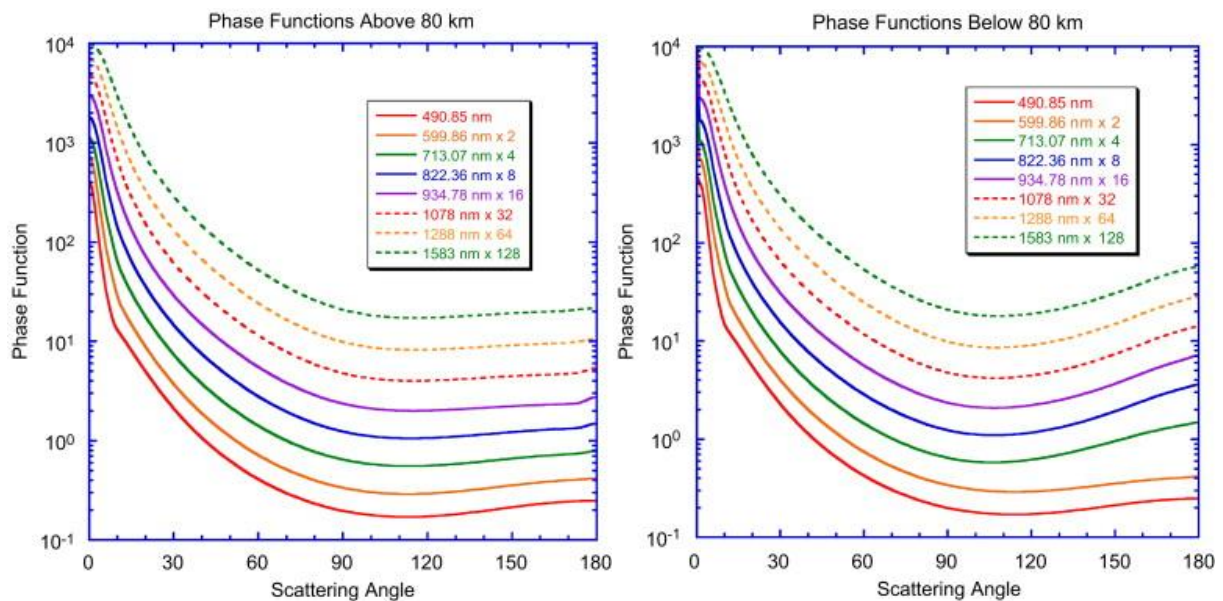
Droite : l'albédo de diffusion simple est représenté pour deux régions à partir des données DISR représenté par les deux premières séries mentionnées sur la figure.

*Crédit : Tomasko et al. (2008).*

L'épaisseur optique traduit la transparence des matériaux. Plus celle-ci est grande, plus le milieu est opaque. Et inversement, plus l'épaisseur optique est proche de zéro, plus le milieu est transparent. Comme le montre la Figure I. 12, l'opacité des aérosols montre une dépendance spectrale similaire qualitativement pour différentes altitudes : l'opacité augmente quand la longueur d'onde diminue. La pente de cette augmentation varie selon la

profondeur dans l'atmosphère. Plus on est proche de la surface, moins cette augmentation est marquée. Ceci indique que dans cette zone (en dessous de 30 km), les aérosols grossissent par une possible incorporation du méthane jusqu'à se stabiliser (Tomasko et al. (2008)).

Quant à la fonction de phase, celle-ci est déterminée via l'utilisation d'un modèle dédié aux agrégats fractals dont les données d'entrée nécessaires sont les indices de réfractifs des aérosols (voir Figure I. 13).



**Figure I. 13** : fonction de phase calculée pour des altitudes supérieures (gauche) et inférieures (droite) à 80 à différentes longueurs d'onde

*Crédit : Tomasko et al. (2008).*

La fonction de phase traduit la distribution angulaire de la diffusion, elle est donc directement liée à la diffusion provoquée par les aérosols. Or les aérosols sont la source principale de diffusion dans l'atmosphère de Titan (Rannou et al. (2010)) c'est pourquoi il est nécessaire de bien contraindre ce paramètre. Toutefois, ce paramètre n'est pas déterminé directement, l'utilisation d'un modèle est nécessaire et celui-ci utilise les indices de réfraction obtenus expérimentalement en laboratoire par Khare et al. (1984a).

Pourtant comme cela est démontré dans le chapitre III de cette thèse, ces indices de réfraction ne sont pas fiables pour plusieurs longueurs d'onde. Et pour bien comprendre la manière dont les aérosols diffusent la lumière et donc comment, entre autre, ils interviennent dans le bilan radiatif de Titan, la fonction de phase doit être bien modélisée et



comprise. C'est d'autant plus important que la diffusion des rayonnements par les aérosols affecte également les signaux reçus par les instruments à bord de l'orbiteur Cassini. Il est donc essentiel de comprendre les propriétés de diffusion des aérosols de Titan (ce qui est détaillé dans le chapitre III de cette thèse).

## Chapitre II.

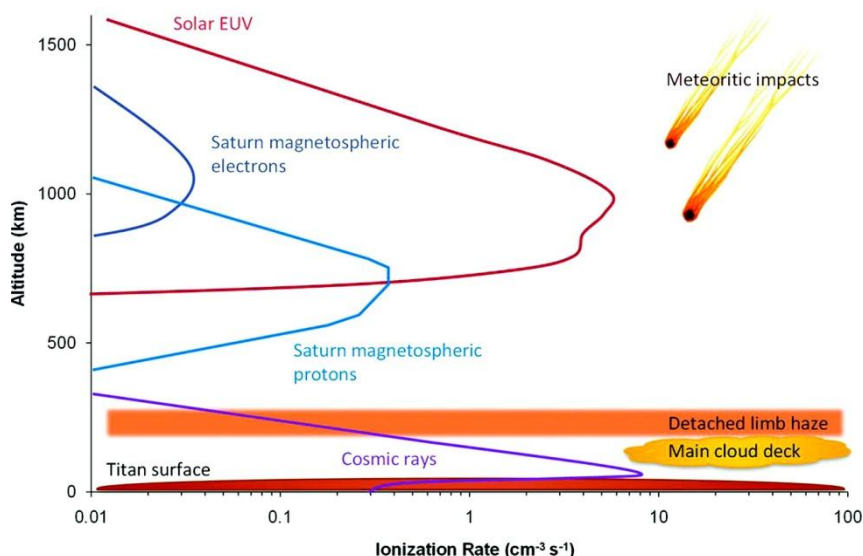
# Synthèse des analogues des aérosols de Titan : Tholins

Une des approches utilisées pour mieux comprendre la chimie organique qui se déroule dans l'atmosphère de Titan est la simulation expérimentale. En effet, en simulant les conditions atmosphériques en termes de composition gazeuse, de source d'énergie et de température, il est possible de reproduire expérimentalement les processus chimiques qui aboutissent à la formation des aérosols organiques de Titan et ainsi produire des analogues représentatifs de ces particules atmosphériques, analogues souvent nommés tholins (Sagan and Khare (1979)) de Titan. Ces tholins sont maintenant souvent utilisés afin d'interpréter les données d'observation de Titan mais aussi pour comprendre certains processus où les aérosols atmosphériques interviennent.

### II. 1. Sources énergétiques impliquées dans la chimie atmosphérique de Titan

Le rayonnement solaire UV et EUV (ultraviolet extrême) sont les principaux vecteurs de la photochimie de l'atmosphère de Titan (Krasnopolsky (2009)). Mais comme cela a été mentionné dans le chapitre précédent, Saturne possède une magnétosphère dans laquelle se trouve un plasma planétaire qui génère des électrons dit magnétosphériques. La magnétosphère joue sur les particules chargées du vent solaire en les déviant. Ainsi, lorsque Titan se trouve à l'intérieur de la magnétosphère de Saturne, il est protégé du vent solaire toutefois sa haute atmosphère est bombardée par les protons et les électrons provenant de celle-ci. Néanmoins, la révolution de Titan autour de Saturne lui permet d'être à l'extérieur de la magnétosphère de Saturne périodiquement, il est alors totalement exposé au vent solaire (protons et électrons) et aux rayonnements cosmiques. Or quand la haute atmosphère de Titan est totalement exposée au vent solaire, ces particules chargées peuvent alors prendre le dessus sur tous les autres processus énergétiques, même les

rayonnements UV (Krasnopolsky (2009, 2010)). Ces différentes sources d'énergies sont responsables de la dissociation de  $N_2$  et  $CH_4$  dans la haute atmosphère.



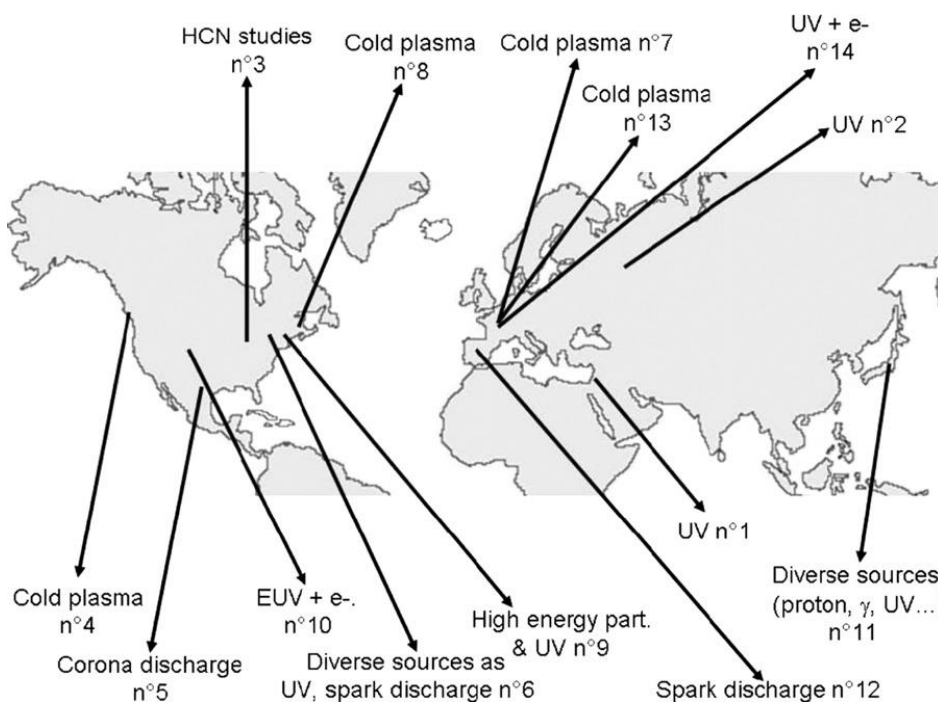
**Figure II. 1 :** Bilan des sources énergétiques impliquées dans la chimie atmosphérique de Titan  
Crédit : Cable et al. (2012).

Les rayonnements cosmiques peuvent pénétrer très profondément dans l'atmosphère, à des altitudes inférieures à 100 km (Molina-Cuberos et al. (1999), Fulchignoni et al. (2005)), engendrant ainsi une ionisation des espèces neutres dans les basses couches de l'atmosphère. Les basses couches sont également soumises aux UV moyens qui sont capable de dissocier  $CH_4$  via des processus photocatalytiques faisant intervenir comme catalyseur l'acétylène ( $C_2H_2$ ) formé à des altitudes plus hautes puis transporté par diffusion vers les basses couches de l'atmosphère (voir, par exemple Raulin et al. (2012) et refs incluses).

## II. 2. Historique des simulations expérimentales

Les premières expérimentations simulant la chimie de Titan ont débuté dans les années 80 (Raulin et al. (1982), Sagan et al. (1984), Khare et al. (1981, 1984a, 1984b, 1986)) et celles-ci ont été poursuivies jusqu'ici. Chaque dispositif de synthèse possède ses propres conditions expérimentales ce qui joue sur leurs propriétés physico-chimiques. Dans la plupart des dispositifs expérimentaux, un mélange gazeux composé de diazote et de méthane (le ratio évolue d'une expérience à une autre) est introduit dans un réacteur. Néanmoins, la forme du réacteur peut varier selon les dispositifs expérimentaux. La température durant la synthèse se fait soit à température ambiante soit à basse température via l'emploi d'un piège

cryogénique d'azote liquide. Le paramètre qui diffère le plus entre les différents dispositifs expérimentaux est le choix du type d'énergie appliqué au mélange gazeux qui permet de générer les radicaux et autres espèces présentes dans l'atmosphère de Titan. On peut classer les différents dispositifs, à travers le monde, suivant la source d'énergie choisie, comme montré sur la Figure II. 2.



**Figure II. 2 :** Illustration des différents types de dispositifs expérimentaux répertoriés selon leur source d'énergie à travers le monde. n°1 = l'équipe Bar-Nun's (Bar-Nun et al. (1988)), n°2 = Etude de Dodonova (Dodonova (1966)), n°3 = Etude de Matthews (Matthews (1991)), n°4 = l'équipe NASA Ames (Chang et al. (1979), Scattergood et al. (1975), Scattergood et al. (1987), Scattergood et al. (1989), Scattergood et al. (1992a, 1992b), McKay (1996)), n°5 = l'équipe Navarro-González (Navarro-González and Ramirez (1997)), n°6 = l'équipe Ponnampertuna (Gupta et al. (1981)), n°7 = l'équipe PLASMA (Toupance et al. (1975), Raulin et al. (1982), Bénilan et al. (1996), Raulin et al. (1998), de Vanssay et al. (1995), Coll et al. (1995, 1997, 1999), Ramirez et al. (2002, 2010), Poch et al. (2012)), n°8 = l'équipe Sagan (Ehrenfreund et al. (1995), Khare et al. (1981, 1984a, 1984b, 1986), McDonald et al. (1994), Sagan and Khare (1979), Sagan et al. (1984, 1992a, 1992b)), n°9 = l'équipe Ferris (Sanchez et al. (1966), Ferris et al. (2005), Tran et al. (2003a, 2003b, 2005, 2008)), n°10 = l'équipe Smith' (Sarker et al. (2003), Somogyi et al. (2005), Imanaka and Smith (2010)), n°11 = Koike et al. (2003), n°12 = Centre d'Astrobiologie, Espagne (Ruiz-Bermejo et al. (2007, 2008, 2009)), n°13 = l'équipe PAMPRE (Szopa et al. (2006), Quirico et al. (2008), Alcouffe et al. (2009), Hadamcik et al. (2009b), Carrasco et al. (2009), Pernot et al. (2010), Sciamma-O'Brien et al. (2010)), n°14 = l'équipe SETUP (Romanzin et al. (2008), Gazeau et al. (2009)).

Crédit : Coll et al. (2013).

Les différentes sources d'énergies utilisées en laboratoire sont :

- Plasma froid (décharge électrique)
- Plasma chaud (décharge d'étincelle (spark discharge) et décharge induit par un laser (laser-induced discharge LIP))

- Rayonnement UV
- Rayonnement Gamma et Rayon X mou
- Faisceau d'électrons et de protons

Néanmoins, les deux types d'énergie les plus répandus en laboratoire sont le rayonnement UV et l'impact électronique menant à l'établissement d'un plasma. Toutefois, la composition des tholins est directement dépendante du type, de l'intensité et de la durée d'irradiation.

### II. 2. 1. Source d'énergie : le rayonnement UV

Le rayonnement UV permet de simuler le rayonnement solaire dans la haute atmosphère. Comme cela a été mentionné dans le chapitre précédent, les longueurs d'onde inférieures à 155 nm représentent la source d'énergie principale qui induit la formation des aérosols dans la haute atmosphère (Sagan and Thompson (1984), Yung et al. (1984)). Les photons solaires les plus abondants à ces longueurs d'onde sont celles à Lyman alpha (121.6 nm) qui est facilement simulé en laboratoire. Cependant, à cette longueur d'onde, l'azote moléculaire ( $N_2$ ) ne peut être photodissocié puisque ce dernier nécessite des longueurs d'ondes inférieures à 80 nm contrairement au méthane ( $CH_4$ ). Il est difficile d'obtenir des systèmes d'irradiation pour de si courtes longueurs d'onde en laboratoire compatibles avec les dispositifs expérimentaux utilisés pour la synthèse d'analogues (c'est-à-dire système fermé, flux constant de gaz) (Raulin et al. (2009) – livre « Titan from Cassini-Huygens »). Afin de contourner cet obstacle, il est possible de modifier le mélange gazeux initial en y intégrant d'autres espèces azotées qui elles peuvent être photodissociées à des longueurs d'ondes plus grandes, notamment avec les lampes Lyman alpha. Les espèces couramment utilisées sont l'acide cyanhydrique (HCN) et/ou le cyanoacétylène ( $HC_3N$ ) qui ont l'avantage d'avoir été détectées dans l'atmosphère de Titan (Hanel et al. (1981), Kunde et al. (1981)).

Dans un premier temps, Clarke and Ferris (1997) ont seulement ajouté du cyanoacétylène ( $HC_3N$ ) au mélange gazeux initial  $N_2/CH_4$ . Puis, Clarke et al. (2000) et Tran et al. (2003a, b, 2005) ont perfectionné le même dispositif expérimental permettant la synthèse de tholins via une irradiation UV. Le mélange initial comprend alors en plus du méthane ( $CH_4$ ), de l'azote moléculaire ( $N_2$ ) et du cyanoacétylène ( $HC_3N$ ), des hydrocarbures tels que l'éthylène ( $C_2H_4$ ) et l'acétylène ( $C_2H_2$ ). Plus tard, Tran et al. (2008) ont également ajouté de l'acide cyanhydrique (HCN) ainsi que du monoxyde de carbone (CO) au mélange gazeux initial. Les

analyses élémentaires de ces tholins ont montré que l'azote a bien été incorporé et d'autres analyses ont montré que l'azote est alors sous forme de nitriles et amines (Cable et al. (2012)). Toutefois, en terme de longueur d'onde et de composition chimique du mélange gazeux, ces expériences simulent plutôt la photochimie qui se déroule dans la stratosphère. Plus récemment, l'accès à la lumière synchrotron a révolutionné les synthèses photochimiques des tholins permettant une irradiation dans le domaine spectral EUV-VUV (Imanaka and Smith (2007, 2009), Thissen et al. (2009)). Ainsi, il est possible d'étudier le rôle de l'azote moléculaire dans les processus de photodissociation dans la haute atmosphère qui n'est pas encore entièrement compris, à ce jour. Les tholins synthétisés à ces courtes longueurs d'onde montreraient une présence majoritaire de composés fortement azotés (Imanaka and Smith (2010)). Toutefois, plusieurs interrogations concernant les mécanismes chimiques menant à l'incorporation de l'azote dans les tholins sont toujours d'actualité. Les premières pistes soulignent le rôle important des espèces HCCN et CN (Imanaka and Smith (2010)).

Cependant, les lampes UV ou même le synchrotron ne sont pas capable de reproduire un continuum de longueur d'onde permettant de simuler le spectre UV solaire dans son intégralité. De plus, le type et l'étendue de la photochimie est dépendante de la longueur d'onde. Ainsi, en contrôlant l'énergie déposée par les photons, il est possible de déterminer quelle espèce se forme pour tel ou tel régime énergétique. Par conséquent, ces simulations dans l'UV sont un outil crucial afin de comprendre quel mécanisme photochimique est prépondérant à telle ou telle altitude (Cable et al. (2012)).

## II. 2. 2. Source d'énergie : l'impact électronique (plasma froid)

L'autre méthode suivie le plus souvent pour synthétiser des tholins à partir d'un mélange gazeux initial  $N_2/CH_4$  est l'utilisation de l'impact électronique à la place du rayonnement UV. L'impact électronique via l'établissement d'un plasma froid permet de simuler les électrons et les protons provenant de la magnétosphère de Saturne ainsi que le rayonnement cosmique (Thompson et al. (1991), Cabane and Chassefière (1995)).

Pendant longtemps, cette source d'énergie a été privilégiée pour la synthèse des tholins notamment car elle favorise leur production mais aussi car elle permet d'utiliser un mélange gazeux uniquement composé d'azote et méthane. En effet, les électrons issus du plasma

possèdent l'énergie nécessaire pour la dissociation de l'azote moléculaire et donc son incorporation dans les tholins favorisant alors leur croissance.

Il existe plusieurs types de décharge :

- Décharge électrique en courant continu (DC)
- Décharge corona
- Décharge luminescente
- Plasma couplé par induction (ICP)
- Plasma par couplage capacitif (CCP)
- Décharge électrique silencieuse

Les sources d'énergie capables de former un plasma froid sont obtenues par une décharge en courant continu, des fréquences radio (souvent 13.56 MHz) ou des rayonnements micro-ondes appliquées à un mélange gazeux (Coll et al. (1997)). Ces décharges se déroulent couramment à basse pression (<10 mbar) et faible courant (<100 mA).

Bien que l'énergie déposée par les électrons obtenus à partir de ces sources expérimentales (de 5 à 15 eV) ne soit pas réellement représentative de celle déposée par les électrons magnétosphériques (de 10 à 5000 eV) (Sittler et al. (2009) – livre « Titan from Cassini-Huygens »), les électrons simulés par plasma froid reproduisent raisonnablement les précipitations d'électrons magnétosphériques ainsi que les électrons secondaires (< 20eV) mais en aucun cas les électrons magnétosphériques initiaux « chauds » (Cable et al. (2012)). De plus, dans la plupart des dispositifs incluant ces sources d'énergie (à l'exception du CCP), les tholins sont synthétisés sur des surfaces solides ce qui peut avoir une influence sur la chimie impliquée dans leur production.

La chimie qui se déroule dans les plasmas froids n'est pas contrainte par les équilibres thermodynamiques, ainsi les espèces réactives peuvent être générées dans des conditions moins drastiques que sur Titan (Chang and Maezono (1988)).

Néanmoins, la plupart des dispositifs expérimentaux réalisent des synthèses de tholins à température ambiante alors que dans l'atmosphère de Titan les températures sont plus basses (variant de 70 à 200 K). Cette différence de températures a un effet sur la cinétique des réactions chimiques responsables de la complexification de la matière organique. En effet, il a été mis en évidence que la cinétique de processus spécifiques à basse température ne peut être extrapolée de manière fiable à partir d'expériences réalisées à température

ambiante (Canosa and Rowe (1996)). De plus, les espèces qui condensent normalement à basse température restent quant à elles volatiles et se comporte différemment à leur évolution dans l'atmosphère de Titan (Raulin (1989), McKay (1996)). C'est pourquoi certains dispositifs ont intégré un piège cryogénique d'azote liquide au système de synthèse afin de se rapprocher des conditions en température de l'atmosphère de Titan et de mieux simuler la chimie qui se déroule à ces températures (voir Sagan and Khare (1971), Navarro-Gonzalez and Ramirez (1997), Coll et al. (1999)).

### II. 2. 3. Quels tholins sont les plus représentatifs des aérosols de Titan ?

Aujourd'hui, à travers le monde, il existe quantité de dispositifs expérimentaux aboutissant à la synthèse d'analogues d'aérosols de Titan mais quels sont ceux qui fournissent les tholins les plus représentatifs des aérosols de Titan ?

Plusieurs critères peuvent être pris en compte séparément afin de statuer sur leur représentativité selon les études réalisées sur eux :

- La structure
- La taille
- La composition chimique

En ce qui concerne la structure des tholins ce n'est pas la source d'énergie qui est le paramètre critique. En effet, pour les tholins qui condensent sur des parois en verre lors de leur synthèse, ceux-ci prennent la forme d'un film de plusieurs couches n'exhibant pas de particules sphériques. A l'inverse, les tholins synthétisés en lévitation (décharge CCP) et par rayonnement UV se présentent sous la forme de particules semisphériques dont la surface est irrégulière. Néanmoins, des analyses en SEM (microscope à balayage électronique) des tholins synthétisés via un plasma froid ont révélé une structure en chapelet de plusieurs monomères sphériques (Coll et al. (1999)).

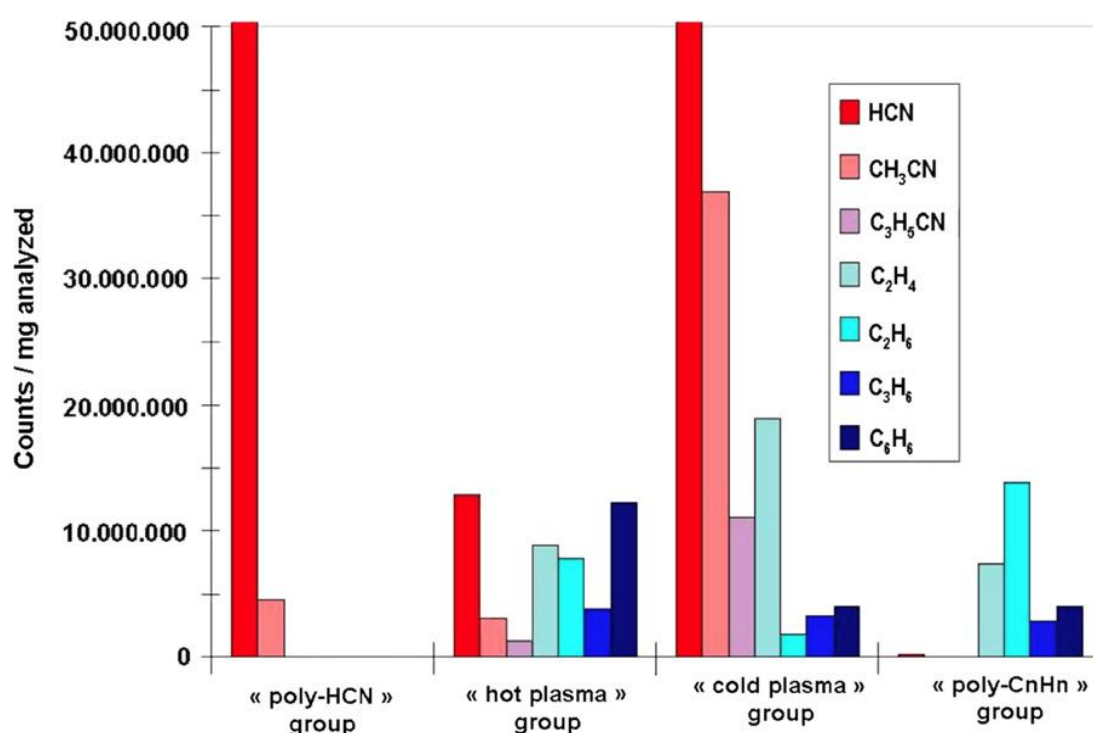
D'une expérience à une autre, selon le type d'énergie utilisé, la pression, de la température de synthèse mais aussi de la composition initiale de mélange gazeux, la taille des monomères varie. Bien que les modèles prédisent que le diamètre des monomères doit être de 0.04  $\mu\text{m}$  de diamètre (Tomasko et al. (2009)), pour les expériences utilisant un plasma



froid, celui-ci varie de 0.1 à 1.5  $\mu\text{m}$  alors que pour les expériences en UV, il s'étend de 0.05 à 0.8  $\mu\text{m}$  de diamètre (Cable et al. (2012) et refs incluses).

En termes de composition chimique, une étude comparative a récemment été réalisée afin d'estimer quels tholins seraient les plus représentatifs des aérosols organiques de Titan. Pour cela, les abondances relatives des composés majoritaires identifiés lors des analyses in-situ des aérosols lors de la descente de l'atterrisseur Huygens par l'instrument ACP comme mentionné dans le chapitre I, à savoir HCN,  $\text{NH}_3$  et  $\text{C}_2\text{H}_2$  (troisième composé majoritaire) sont comparées à celles obtenues lors d'analyses effectuées dans les mêmes conditions expérimentales que ACP sur des tholins synthétisés avec différents dispositifs expérimentaux utilisant différents types de sources énergétiques et mélange gazeux initial.

Bien que  $\text{NH}_3$  n'ait pu être mesuré avec précision (incertitude d'environ 50%), il a été mis évidence que ce seraient les tholins synthétisés avec un plasma froid à partir d'un mélange gazeux initial d'azote moléculaire et de méthane qui semble le mieux représenter les aérosols de Titan (Coll et al. (2013), Nna-Mvondo et al. (2013)).



**Figure II. 3 :** Abondance relative moyenne obtenue après pyrolyse de différents tholins classé selon leur origine ou leur source d'énergie.

Crédit : Coll et al. (2013).

### II. 3. Description détaillée de l'expérience PLASMA

Quand le LISA s'est lancé dans la synthèse de tholins à basse température, le dispositif expérimental PLASMA a été conçu et développé. Il a ensuite été modifié et amélioré au cours du temps. Le dispositif PLASMA a d'abord été constitué d'un réacteur fermé pouvant opérer à basse température et utilisant un mélange gazeux  $N_2/CH_4$  (90/10) (de Vanssay et al. (1995)). Il a par la suite été fondamentalement modifié pour finalement être constitué d'un réacteur ouvert en forme de U alimenté par un mélange gazeux  $N_2/CH_4$  (98/2) (Coll et al. (1997)).

#### II. 3. 1. Principe de l'expérience PLASMA

Le dispositif expérimental de l'expérience PLASMA est représenté sur la Figure II. 4.

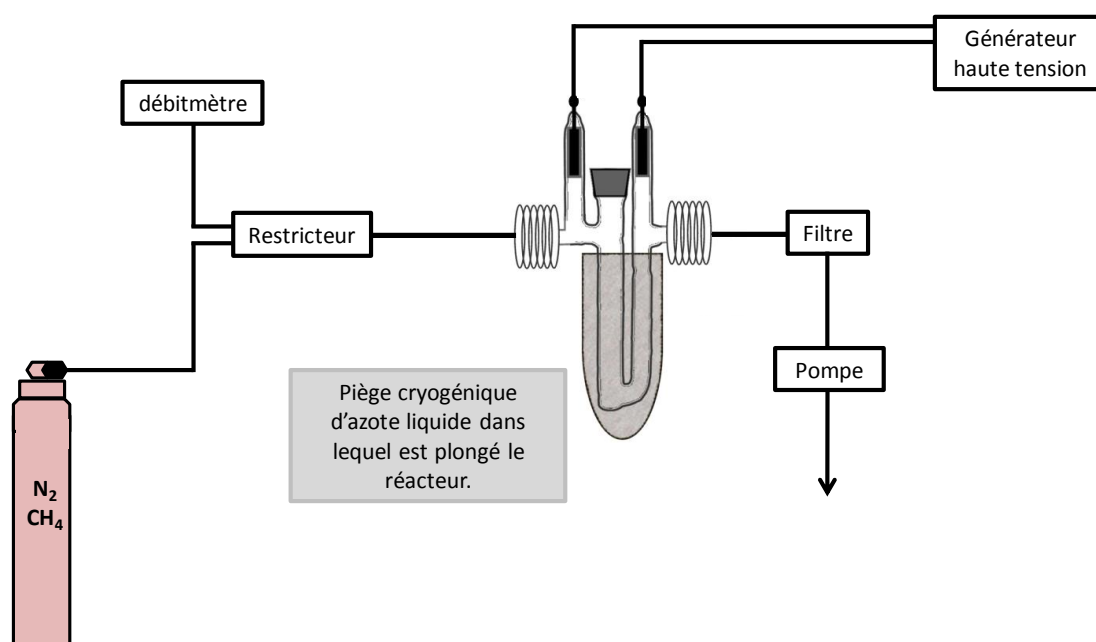


Figure II. 4 : schéma du dispositif expérimental de l'expérience PLASMA

Le réacteur est alimenté en amont par une bouteille de gaz contenant un mélange de  $N_2/CH_4$  (ratio de mélange : 98/2), représentatif de la composition moyenne de l'atmosphère de Titan. Le mélange gazeux y circule en flux continu, et est ainsi renouvelé en permanence, afin de maintenir constant le rapport  $N_2/CH_4$  dans le réacteur.

Un débitmètre est placé en sortie de bouteille et en amont du réacteur permettant ainsi de maintenir un flux de gaz constant à 20 sccm ( $1 \text{ sccm} = 7,4 \cdot 10^{-7} \text{ mol/s}$ , sccm : standard cubic centimeters per minute) avec une pression de 2.6 mbar dans le système. Entre le débitmètre

et la bouteille, un filtre a été placé afin de préserver celui-ci des particules qui pourraient être présentes en amont du débitmètre. De plus, une vanne a été placée entre le débitmètre et le réacteur afin d'éviter que des tholins puissent refluer vers le débitmètre et donc le boucher lorsque le vide est cassé à la fin de la synthèse.

Ce réacteur est un tube en verre en forme de U ce qui permet de le plonger dans un Dewar rempli d'azote liquide. Ce piège cryogénique permet de travailler à basse température, entre -150 et -180 °C (plus proche des conditions de la moyenne et haute atmosphère de Titan).

Une électrode en fer est placée à chaque extrémité du réacteur. On applique entre ces deux électrodes une différence de tension d'environ 2 kV à l'aide d'un générateur à haute tension ce qui permet d'établir un courant continu et stable de forte intensité (environ 20 mA). La décharge électrique est constituée par des électrons accélérés entre l'anode et la cathode.

Certains de ces électrons réagissent avec les molécules de gaz présentes dans le réacteur, ce qui aboutit à leur dissociation par ionisation. Ces réactions produisent à leur tour des électrons qui pourront réagir avec plusieurs autres molécules de gaz. Par conséquent, par réactions en chaîne, une décharge stable va alors se maintenir entre les deux électrodes. C'est ainsi, que le plasma (autrement dit une zone où le gaz est ionisé) est établi.

Dans le plasma, ce sont les collisions électrons-espèces neutres qui ont le rôle majoritaire du fait de la forte énergie cinétique acquise sous l'action du champ électrique. Ces électrons vont transférer une partie ou la totalité de leur énergie à une molécule lors qu'ils entrent en collision avec elle. Il existe quatre types de collisions : les collisions élastiques, les collisions inélastiques, les collisions super-élastiques et les collisions réactionnelles.

Cependant, ce sont davantage les collisions inélastiques qui sont à l'origine de la synthèse des tholins (Nguyen (2007)). Sous l'action d'une collision inélastique, une partie de l'énergie de l'électron est transférée sur l'espèce neutre ( $A + e^- \rightarrow A^* + e^-$  ; où  $A^*$  représente la molécule A dans son état excité). Les molécules de gaz sont alors excitées. Une fois dans cet état excité, les molécules de gaz se dissocient alors en plusieurs radicaux. Ces radicaux sont très réactifs et vont interagir pour produire des hydrocarbures et le radical cyanure ( $CN\bullet$ ).

Le radical cyanure est très nucléophile, il attaque donc les hydrocarbures pour produire des molécules de plus en plus grosses comme le cyanure d'hydrogène (HCN), le cyanoacétylène ( $HC_3N$ ), le dicyanoacétylène ( $C_4N_2$ ), le cyanogène ( $C_2N_2$ ), etc... (Coll et al. (1997, 1999)).

Ces « grosses » molécules vont réagir entre elles et donner des oligomères (de structure inconnue) qui condensent et recouvrent les parois intérieures du réacteur en formant un film fin de tholins, de couleur marron-orangée (rappelant l'apparence de Titan dans le visible) après quelques heures de synthèse.

C'est ensuite en grattant à l'aide d'une spatule métallique les parois du réacteur que les tholins sont récupérés sous la forme d'une fine poudre.

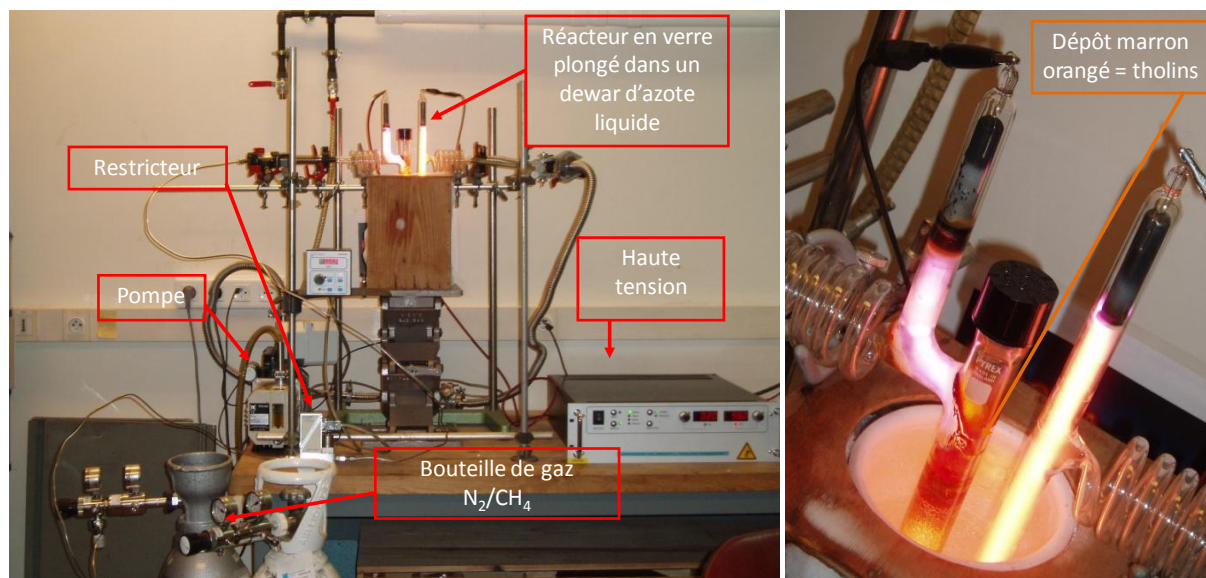


Figure II. 5 : Photo de l'expérience PLASMA en pratique (à gauche) et photo du dépôt marron-orangé (à droite)

### II. 3. 2. Modifications apportées à l'expérience PLASMA

De précédents travaux (Poch et al. (2012)) ont révélé que les tholins synthétisés avec ce dispositif seul étaient contaminés par de l'oxygène présent dans l'atmosphère du laboratoire. En effet, lors d'analyses effectuées sur ces tholins par dérivatisation chimique et chromatographie en phase gazeuse-spectrométrie de masse (CPG-SM), de l'urée ( $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{NH}_2$ ) à été détectée en grande quantité. La détection de cette molécule a donc révélé l'incorporation de l'oxygène dans des tholins alors que le mélange gazeux initial ne contient que de l'hydrogène, du carbone et de l'azote. Les atomes d'oxygène ne peuvent donc provenir que d'une source extérieure.

Une campagne a été menée afin de déterminer à quelle étape de la synthèse, cette contamination avait lieu autrement dit si la contamination se produisait pendant la synthèse, pendant la phase de récupération ou bien pendant le stockage des échantillons

dans des piluliers. A cette fin, des vannes ont été placées de part et d'autre du réacteur, permettant ainsi à la fin de la synthèse, d'isoler totalement, le réacteur de l'atmosphère du laboratoire une fois les vannes fermées.

Ensuite, des échantillons ont été récupérés dans une boîte à gants - BAG - (c'est-à-dire isolés de l'atmosphère terrestre) et d'autres ont été récupérés sous une hotte aspirante (c'est-à-dire en contact avec l'atmosphère terrestre).

Ces deux types d'échantillons ont alors été analysés en chromatographie en CPG-SM (fonctionnement explicité dans le chapitre IV) avec le même protocole utilisé par Poch et al. (2012).

L'urée, la molécule oxygénée prépondérante dans les tholins contaminés, a été directement détectée dans les échantillons récupérés dans le BAG, ce qui a mis en évidence que la contamination à l'oxygène se déroulait pendant l'étape de la synthèse dans le réacteur.

Il s'est donc révélé nécessaire d'isoler systématiquement le dispositif expérimental de l'atmosphère terrestre à l'aide d'une boîte à gants (BAG) telle qu'il est schématisé dans la Figure II. 6.

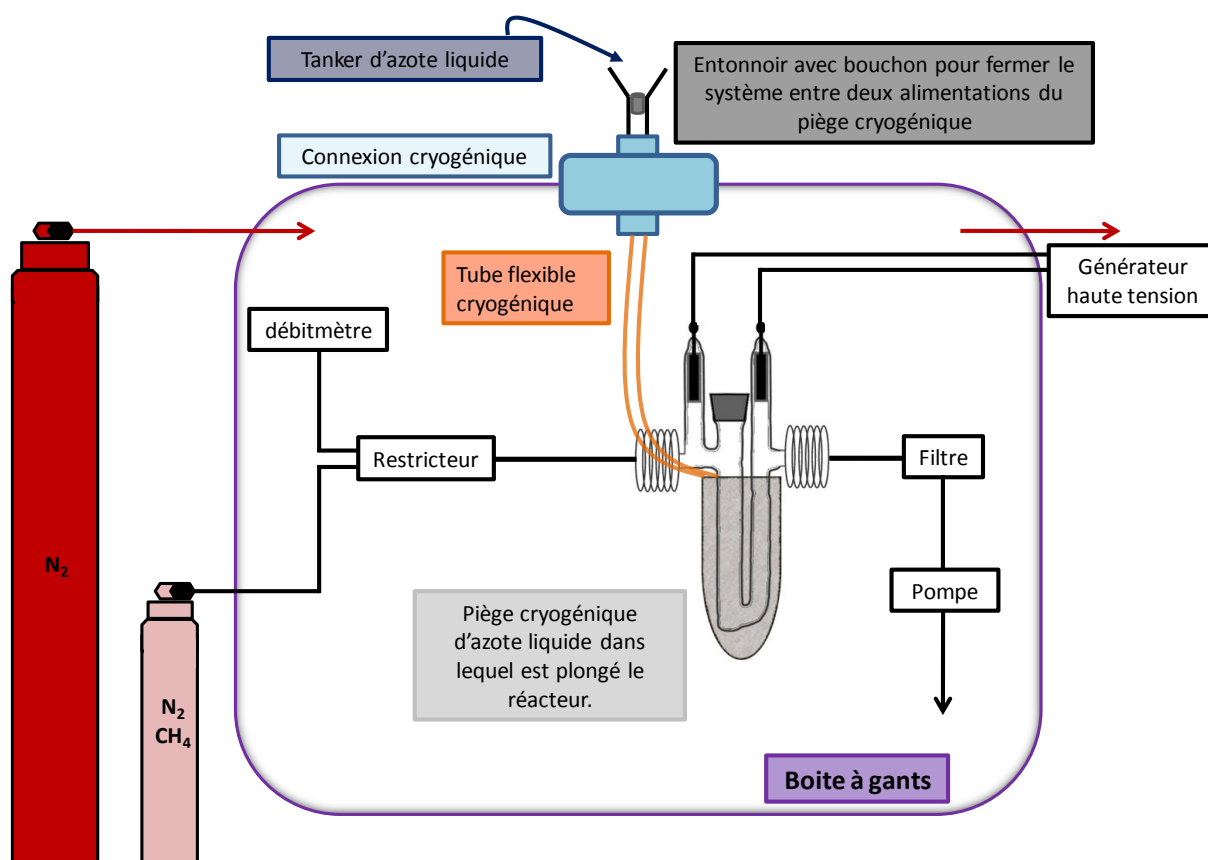


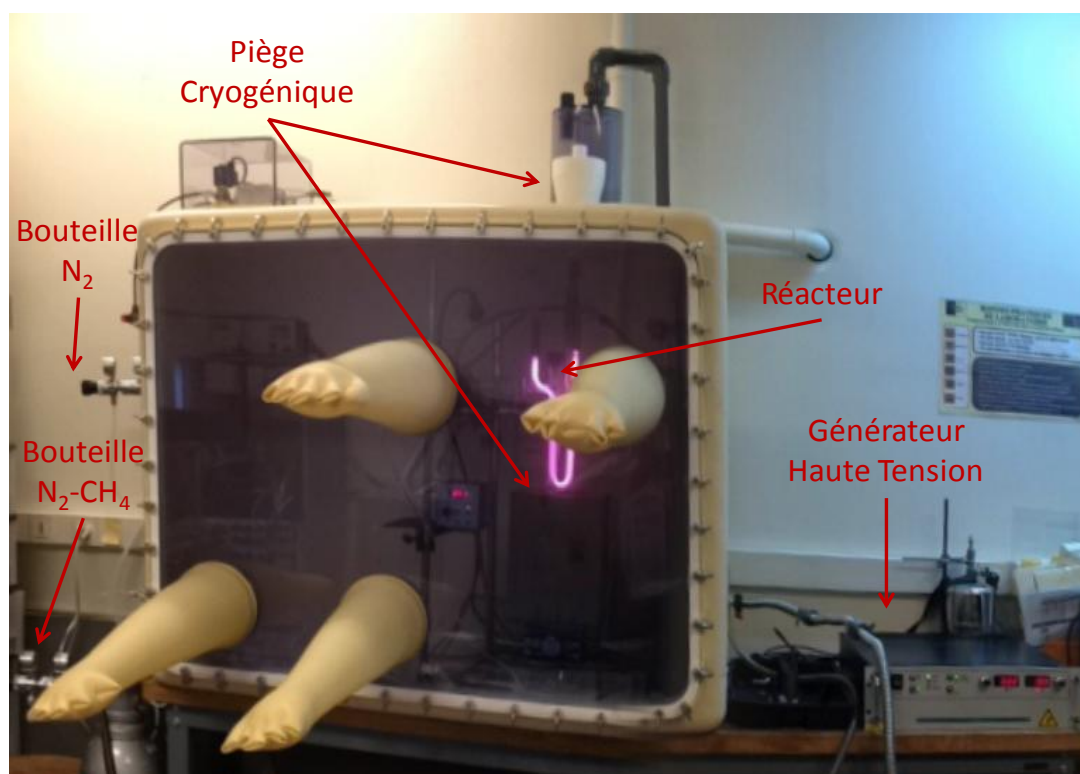
Figure II. 6 : schéma du nouveau dispositif de l'expérience PLASMA isolé de l'atmosphère terrestre

Tout le dispositif expérimental de l'expérience PLASMA a été intégré au sein de la BAG à l'exception de la bouteille de gaz de  $N_2/CH_4$  et du générateur haute tension.

Le point critique de ce nouveau dispositif était l'alimentation en azote liquide du piège cryogénique. En effet, le plasma établi dans le réacteur en verre dégage de la chaleur, ainsi l'azote liquide s'évapore très vite exigeant un réapprovisionnement régulier à intervalles rapprochés. C'est dans ce contexte qu'un système de réapprovisionnement du piège cryogénique de façon rapide et simple d'utilisation a été conçu.

Au dessus de la BAG, une connexion cryogénique a été installée permettant le passage d'azote liquide à  $-180^\circ\text{C}$ . Cette connexion permet également le raccordement d'un tube flexible cryogénique à l'intérieur de la BAG qui est, lui aussi, résistant à des températures allant jusqu'à  $-200^\circ\text{C}$  et a été ainsi placé dans le dewar d'azote liquide.

A l'extérieur de la BAG, un entonnoir est raccordé à la connexion cryogénique ce qui permet de verser de l'azote liquide jusqu'au dewar à l'instant souhaité au cours de l'expérience. Et lorsque l'approvisionnement n'est pas nécessaire il est possible de fermer l'entonnoir assurant ainsi l'étanchéité du système.



**Figure II. 7 :** Photo du nouveau dispositif expérimental PLASMA avec la BAG en pratique

Cette BAG est reliée à une bouteille d'azote qui permet de chasser l'oxygène et la vapeur d'eau avant le début de la synthèse en effectuant une purge d'environ  $50\text{ m}^3$  à 1 bar d'azote.

Elle permet également de maintenir une surpression ( $\Delta P = 2.5$  mbars) à l'intérieur de la BAG minimisant la présence d'oxygène. De plus, des granules de dessiccation sont placées au fond de la BAG afin de capturer la vapeur d'eau résiduelle.

La phase de récupération des tholins et d'échantillonnage se fait également dans la BAG afin d'éviter tout contact avec la vapeur d'eau.

#### **II. 4. Décontamination des tholins ?**

Pendant presque une année, ce travail de thèse a été consacré à la décontamination en oxygène des tholins. Pour cela, il était important de bien contrôler chaque paramètre de l'expérience. Cette tâche s'est avérée plus compliquée et plus longue que prévu.

En effet, plusieurs sources de potentielles contaminations ont été identifiées au fur et à mesure des phases de synthèse, notamment au niveau des électrodes et des méthodes de nettoyage du réacteur entre chaque synthèse, mais également au niveau de la connexion cryogénique, de la purge. Des problèmes matériels au niveau du débitmètre et des électrodes ont également été rencontrés.

En ce qui concerne le nettoyage du réacteur, par exemple, celui s'est toujours effectué avec un plasma d'oxygène (en utilisant l'air ambiant comme gaz ionisé) qui permettait de détruire les dépôts résiduels sur les parois en verre du réacteur. Néanmoins, un dépôt rougeâtre persistait en dessous des électrodes au fil des synthèses. Il semblerait qu'il s'agisse d'oxyde de fer dû à l'interaction entre le plasma d'oxygène et les électrodes en fer. Ces oxydes de fer pouvaient à leur tour libérer de l'oxygène pendant les synthèses. Afin de contourner ce problème, une fois le réacteur propre après l'utilisation d'un plasma d'oxygène, le réacteur est nettoyé une seconde fois mais cette fois-ci avec un plasma de gaz neutre, dans ce cas présent de l'argon, afin de chasser l'oxygène résiduel issu du nettoyage du réacteur.

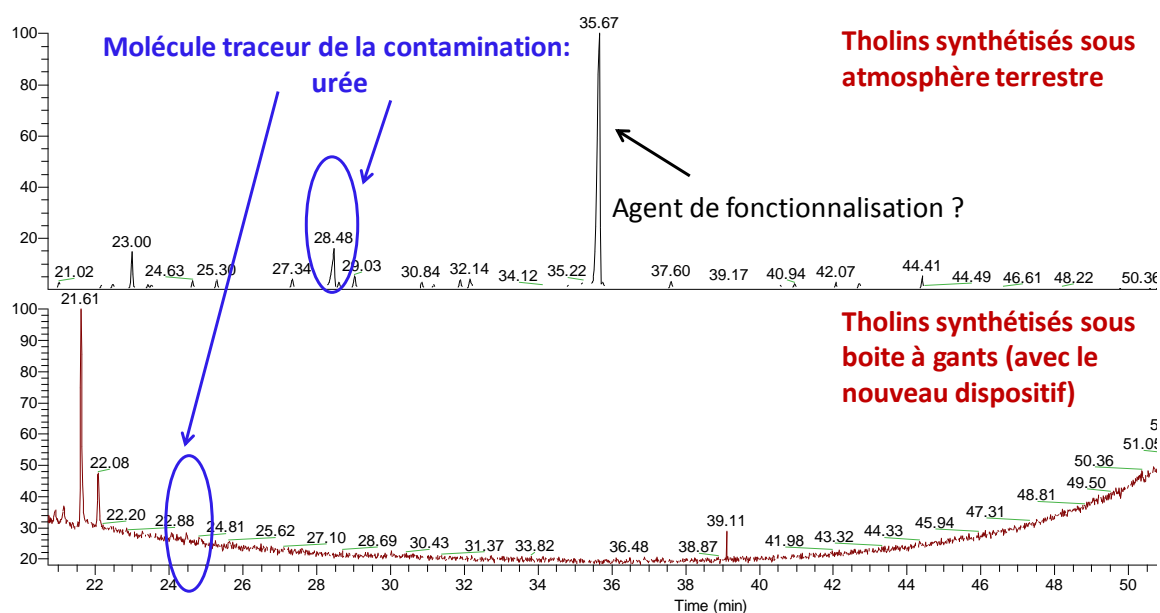
Quant à la purge, après de nombreux tests, une purge de 50 m<sup>3</sup> à 1 bar d'azote semblait être le bon compromis entre efficacité à chasser le maximum de vapeur d'eau et d'oxygène moléculaire, et le paramètre temps de purge.

L'amélioration du dispositif expérimental a-t-il eu un réel impact sur la composition chimique des tholins, notamment sur la présence/absence d'espèces oxygénées ? Ou bien sur le rapport C/N, C/H ?

#### II. 4. 1. Présence/absence d'espèces oxygénées dans les tholins synthétisés avec le nouveau dispositif expérimental PLASMA ?

Afin de déterminer si la contamination a été éradiquée, les tholins synthétisés avec le nouveau dispositif (autrement dit avec le réacteur placé sous atmosphère neutre) ont été analysés dans les mêmes conditions expérimentales que celles utilisées par Poch et al. (2012) (celles-ci sont explicitées dans le chapitre IV de cette thèse) dans le but de statuer sur la présence de l'urée, la molécule traceur de la contamination, dans ces « nouveaux » tholins.

Comme le montre le chromatogramme dans la Figure II. 8, une fois tous ces paramètres contrôlés, l'urée n'est plus détectée dans les tholins synthétisés avec le nouveau dispositif contrairement à ceux synthétisés avant la mise en place des modifications du dispositif. Il est important de noter que les temps de rétention concernant l'urée sont différents d'un chromatogramme à l'autre car le profil de température diffère d'une analyse à une autre. Toutefois, ceci n'a pas d'influence sur la fiabilité de ces données.



**Figure II. 8 :** Chromatogrammes associés à l'analyse en CPG-SM des tholins synthétisés avec le réacteur placé sous atmosphère terrestre, avant l'amélioration du système (haut) et ceux synthétisés avec le réacteur sous atmosphère neutre, après la mise en place de la BAG (bas)



Aujourd'hui, la contamination en oxygène semble donc avoir disparue puisque l'urée n'est plus détectée, ni aucune autre molécules oxygénées dans les tholins synthétisés avec le nouveau dispositif expérimental.

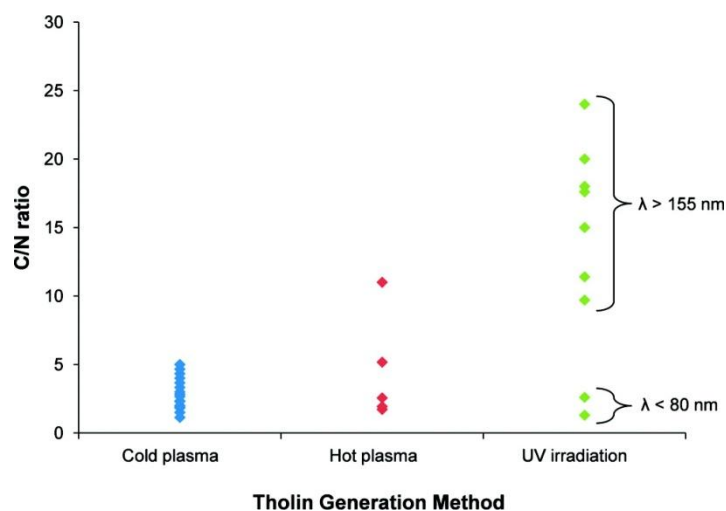
Ce sont ces tholins dits « propres » qui ont servi à l'ensemble des analyses menées au cours de mes travaux de thèse.

#### II. 4. 2. Rapports C/N, C/H pour les tholins synthétisés avant et après l'amélioration du dispositif expérimental PLASMA

Déterminer les rapports C/N et C/H des tholins peut fournir des informations importantes afin de d'estimer si ces particules organiques sont davantage un puits de carbone ou d'azote sur Titan (McKay et al. (1996)). Ces rapports sont très sensibles à la pression dans le système lors de la synthèse car plus la pression est basse plus il y aurait formation de composés aromatiques polycycliques contenant de l'azote donc le rapport C/N diminue avec la pression (Imanaka et al. (2004)). Ceci suggère, par exemple, que ces composés aromatiques polycycliques pourraient être présents dans les brumes de Titan ce qui aurait un impact sur le bilan radiatif puisque ces produits absorbent fortement dans l'UV (Imanaka et al. (2004)).

L'autre paramètre qui joue un rôle notable sur ces rapports C/N est la source d'énergie utilisée afin d'initier la synthèse des tholins. En effet, les tholins synthétisés à partir d'un rayonnement UV supérieur à 155 nm ont un rapport C/N élevé (entre 10 et 24) puisque l'azote moléculaire ne subit pas la photodissociation à ces longueurs d'onde tandis que les tholins synthétisés à des longueurs d'onde inférieures à 80 nm ou à partir d'un mélange gazeux initial constitué d'espèces azotées (telle que l'acétylène ( $\text{HC}_3\text{N}$ )) possèdent des rapports C/N plus faibles (voir Figure II. 9) (Cable et al. (2012)).

Quant au rapport C/H, celui-ci permet d'évaluer le degré d'insaturation/saturation des tholins ce qui est un paramètre important dans la détermination des propriétés optiques des tholins mais aussi sur leur capacité à être hydrolysé et donc leur capacité à incorporer de l'oxygène (Cable et al. (2012)).



**Figure II. 9 :** Récapitulatifs des rapports C/N pour différents tholins synthétisés dans des conditions expérimentales différentes. Ici, les tholins sont classés selon la source énergétique à partir de laquelle ils ont été synthétisés.

*Crédit : Cable et al. (2012).*

Avant et après l'amélioration du dispositif expérimental, des analyses élémentaires ont été réalisées sur les tholins synthétisés avec le dispositif expérimental PLASMA.

Certaines de ces analyses ont été effectuées par l'Institut de Chimie des Substances Naturelles (ISCN, CNRS à Gif-sur-Yvette) alors que les autres ont été réalisées à l'École Centrale de Paris.

Des analyses élémentaires des tholins synthétisés avec le dispositif expérimental originel ont été menées par Coll et al. (1997, 1999). Le rapport C/N était de l'ordre de 2.82-2.83 et le rapport C/H de l'ordre de 0.79-0.8 pour des tholins synthétisés à basse température. Alors que pour des tholins synthétisés à température ambiante, le rapport C/N était de l'ordre de 1.73-1.97 et le rapport C/H de l'ordre de 0.67-0.72. A ce jour avec le nouveau dispositif, le rapport C/N est de l'ordre de 2.20-2.40 et le rapport C/H de l'ordre de 0.72-0.79 pour des tholins synthétisés à température ambiante. Le nouveau système n'a pas une grande influence sur ces rapports ce qui suggère que l'oxygène ne jouait pas un rôle sur l'incorporation des éléments mais seulement sur la nature des groupements auxquels ils étaient associés. De plus, le rapport C/N est du même ordre de grandeur que ceux des autres tholins synthétisés par plasma froid comme le montre la Figure II. 9. L'écart observé entre les différents rapports C/N des différents types de tholins serait principalement du à la différence de pression appliquée selon le dispositif expérimental (Imanaka et al. (2004)).

Plus spécifiquement, les valeurs des rapports C/N et C/H observés pour les tholins synthétisés par PLASMA sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus pour des tholins synthétisés également à basse pression et à température ambiante par une autre équipe (le rapport C/N de l'ordre de 1.45-1.97 et le rapport C/H de l'ordre de 0.75-0.80). Or dans cette même étude il a été proposé que les tholins synthétisés à basse pression seraient de bons analogues des brumes de Titan (Imanaka et al. (2004)). Ainsi ces résultats suggèrent que les brumes de Titan seraient riches en azote mais également qu'elles seraient des puits importants d'hydrogène et d'azote dans l'atmosphère (Imanaka et al. (2004)).

## **II. 5. Conclusions**

Dans ce chapitre, un bilan des deux méthodes de synthèse de tholins les plus fréquemment utilisées a été effectué. Bien que les nouvelles synthèses à partir d'un rayonnement UV généré par synchrotron soient en train de révolutionner ce domaine, il a été montré qu'à ce jour ce sont les tholins synthétisés avec un plasma froid à partir d'un mélange gazeux initial d'azote moléculaire et de méthane qui seraient les plus représentatifs des aérosols de Titan (Coll et al. (2013), Nna-Mvondo et al. (2013)).

Le dispositif expérimental PLASMA rassemble justement ces deux conditions comme cela a été décrit dans ce chapitre. C'est pourquoi il a finalement été choisi et largement utilisé afin de fournir la grande quantité de tholins nécessaire pour conduire à terme les différents travaux de cette thèse. Il a cependant fallu mener une étude au préalable pour modifier le système expérimental afin d'éviter une contamination en oxygène des tholins et ainsi assurer la fiabilité des résultats présentés dans ce manuscrit. C'est pourquoi l'ensemble du dispositif expérimental a été inséré dans une boîte à gants.

Puis, après un an de test, il a été mis en évidence que les différents paramètres qui gouvernent ce nouvel outil de synthèse sont, à ce jour, bien contrôlés. Ils permettent ainsi la synthèse de tholins dits « propres » c'est-à-dire sans qu'il y ait eu incorporation d'oxygène en leur sein lors des différentes phases de leur production, autrement dit lors de la synthèse, la récupération et l'échantillonnage final.

Ce sont ces tholins « propres » qui ont donc servi à répondre aux deux grandes problématiques de ma thèse :

- Comment la diffusion des aérosols dans l'atmosphère de Titan influence-t-elle les signaux reçus par les instruments de mesure à bord de l'orbiteur Cassini ?

Cette question est développée dans le chapitre III de cette thèse.

- Les aérosols de Titan peuvent-ils réagir efficacement à sa surface pour produire des molécules d'intérêt exobiologique ?

Cette partie est traitée dans le chapitre IV de cette thèse.



## Chapitre III.

### Propriétés optiques des aérosols de Titan

Comme cela a déjà été brièvement mentionné dans le chapitre I de cette thèse, les aérosols de Titan jouent un rôle important vis-à-vis du transfert radiatif (McKay et al. (1989, 1991)), de la dynamique atmosphérique et du climat (Rannou et al. (2002)) car ils impactent la composition mais aussi les propriétés de l'atmosphère et de la surface. Les différentes couches d'aérosols organiques cachent également la basse atmosphère et rendent l'atmosphère opaque dans le domaine du visible et la majeure partie du proche infrarouge et de l'ultraviolet (Rodriguez et al. (2003)).

L'étude des propriétés optiques des aérosols est donc essentielle pour quantifier leur capacité absorbante et diffusante du rayonnement solaire et ainsi évaluer leur influence sur le bilan radiatif actuel et sur le climat de Titan. Cette étude permet également d'obtenir des informations clés pour interpréter de nombreuses données obtenues dans le cadre de la mission Cassini-Huygens.

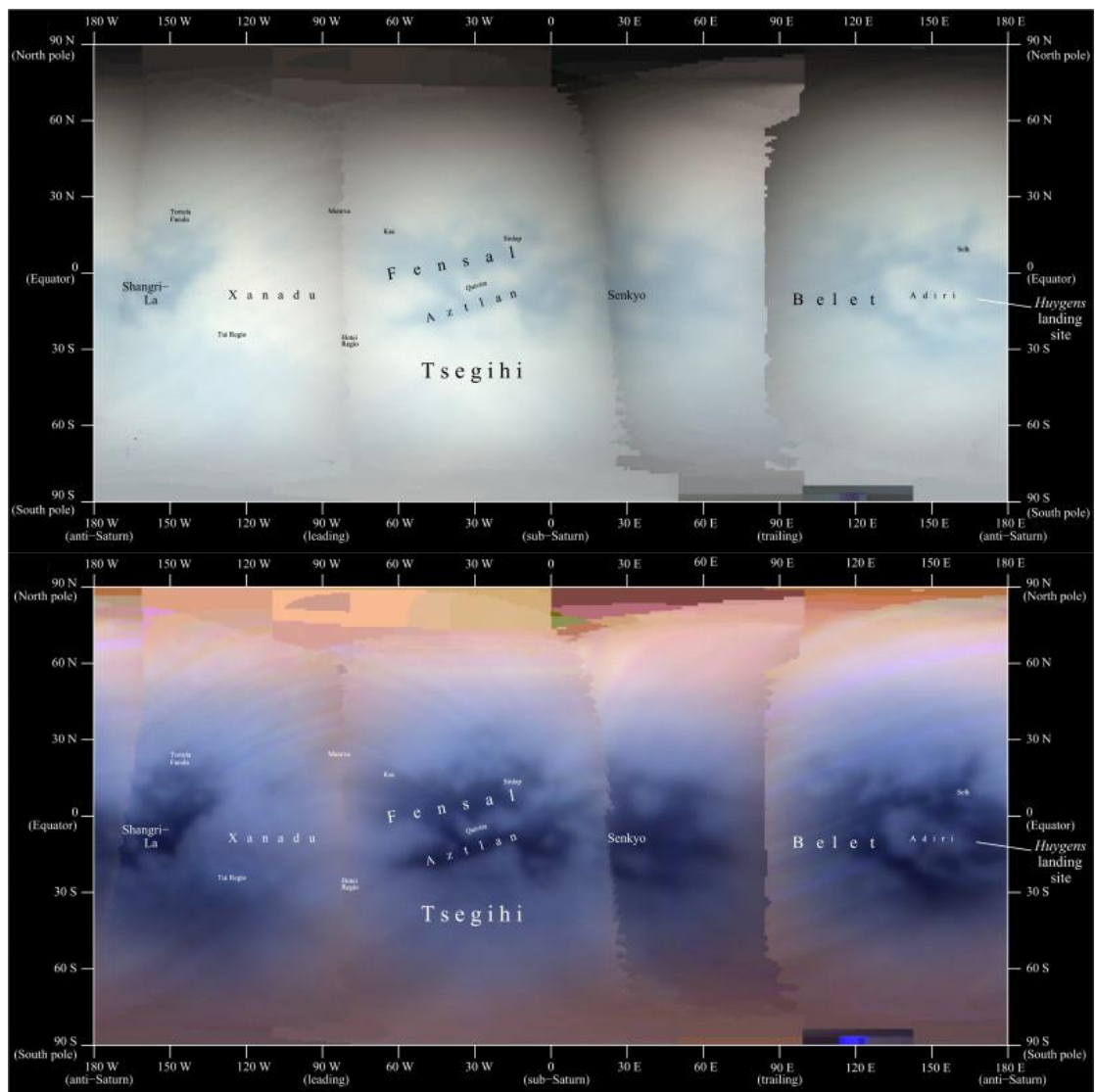
#### III. 1. Introduction & Contexte

En effet, en plus d'influer fortement sur l'intensité du rayonnement atteignant la surface, la présence des aérosols impacte également le signal reçu par les différents instruments présents sur la sonde Cassini-Huygens, notamment les données recueillies par l'instrument VIMS (Visual and Infrared Mapping Spectrometer) à bord de l'orbiteur Cassini. Cet instrument est un imageur hyperspectral passif, c'est-à-dire qu'il mesure les rayonnements réfléchis et émis par l'atmosphère. Il permet de déterminer la composition atmosphérique mais aussi les structures surfaciques de Titan à travers des fenêtres atmosphériques du proche infrarouge à 0,95  $\mu\text{m}$ , 1,1  $\mu\text{m}$ , 1,3  $\mu\text{m}$ , 1,6  $\mu\text{m}$ , 2,0  $\mu\text{m}$ , 2,7  $\mu\text{m}$  (Bellucci (2008)).

Cependant, avant l'arrivée de la sonde à destination, des études ont montré que la diffusion des aérosols rendrait l'atmosphère de Titan optiquement épaisse et donc que le rayonnement diffus aurait un impact considérable sur les images et les mesures spectrales de la surface (Grieger et al. (2003)).

Il est vrai que la surface de Titan est cachée du fait que les aérosols et les gaz absorbent et diffusent le rayonnement incident. Il semblerait donc que les aérosols soient la source dominante de diffusion (Rannou et al. (2010)). Or, en diffusant le rayonnement, ces particules modifient le flux enregistré par VIMS (principalement aux courtes longueurs d'onde) et rendent les images de la surface de Titan floues puisque leur présence réduit fortement le contraste des images acquises par VIMS (Keller et al. (2008)).

De plus, il a été montré qu'il n'est pas possible de s'affranchir totalement de la présence de ces brumes d'aérosols qui sont donc à l'origine des difficultés d'analyse même en utilisant un algorithme dédié (Vixie et al. (2012)).



**Figure III. 1 :** Cartographie surfacique de Titan réalisée grâce à l'instrument VIMS à travers trois fenêtres atmosphériques (0.75, 0.83 et 0.94  $\mu\text{m}$ ). La carte présentée en haut n'a pas été corrigée. Celle présentée en bas a été corrigée via l'utilisation d'un algorithme empirique (bas)

Crédit : Vixie et al. (2012)

En effet, les trois fenêtres atmosphériques montrant le plus de figures à la surface (0.75, 0.83 et 0.94  $\mu\text{m}$ ) sont polluées par la diffusion des aérosols constituant les différentes couches de brumes. Ainsi les contrastes au niveau des images prises par l'instrument VIMS sont réduits (voir Figure III. 1) car la diffusion de la lumière par les aérosols présents dans l'atmosphère doit diminuer considérablement la fraction de photons qui réussit à atteindre la surface de Titan puis à revenir jusqu'à l'instrument de mesure. De plus, des photons pourraient également être rétrodiffusés vers l'orbiteur par les aérosols sans même avoir atteint la surface. Autant d'éléments qu'il est nécessaire de corriger. Un algorithme empirique a donc été élaboré afin de s'affranchir des brumes d'aérosols, ainsi les contrastes des figures à la surface de Titan sont davantage visibles (voir Figure III. 1). Toutefois, même avec l'utilisation d'un tel algorithme, il n'est actuellement pas possible de correctement s'affranchir de la diffusion atmosphérique du rayonnement incident.

La diffusion des aérosols vient aussi perturber les mesures faites pour la caractérisation de plusieurs paramètres comme la réflectivité de la surface de Titan ou encore la recherche d'hydrocarbures à la surface. Ce dernier point a un grand intérêt exobiologique car il pourrait contribuer à mieux comprendre l'abondance du méthane dans l'atmosphère alors que le puits stratosphérique du méthane devrait conduire à son absence (Tomasko et al. (2005)).

C'est pourquoi il m'a semblé important d'intégrer l'étude des propriétés optiques des aérosols organiques de Titan au cours de ces travaux de thèse. Deux approches distinctes ont été abordées afin de mener cette étude :

- (i) L'étude de l'indice de réfraction de ces particules. En effet, les données des instruments VIMS et CIRS, en particulier, à bord de l'orbiteur Cassini sont utilisées pour déduire les propriétés optiques des brumes de Titan. Or l'interprétation de ces données s'effectue via l'utilisation de modèles théoriques qui nécessitent l'indice de réfraction des aérosols comme donnée d'entrée.

Dans ce domaine, plusieurs résultats ont été publiés ces dernières années mais aucun bilan n'est disponible à ce jour. C'est pourquoi j'ai effectué une revue critique dédiée aux indices de réfractions des tholins de Titan et des



aérosols de Titan afin d'établir les manques dans ce domaine. Ce travail a fait l'objet d'un article soumis au journal *Planetary and Space Science*. Celui-ci est actuellement en cours de révisions La dernière version révisée de cet article (soumis au journal le 18.06.2014) est présentée dans la section III. 2 (en anglais). Cet article de revue fut l'objet d'une invitation afin d'être présenté à l'EGU 2014 dans la session nommée « 10 years of Cassini ».

- (ii) La caractérisation directe d'une matrice de diffusion à plusieurs longueurs d'onde des tholins synthétisés avec le nouveau dispositif PLASMA. L'importance de déterminer une matrice de diffusion ainsi que les premiers résultats associés sont présentés dans section III. 3.

### **III. 2. Indice de réfraction**

#### ***Résumé de l'article***

Dans cet article de revue un premier bilan concernant les méthodes de synthèses de tholins mais également concernant les différentes techniques de mesures permettant la détermination des indices de réfraction des tholins a été réalisé. Puis un deuxième bilan a été effectué récapitulant les différents résultats obtenus concernant les indices de réfraction pour différents types de tholins, ainsi que ceux obtenus à partir des données observationnelles. Enfin une étude comparative a été menée entre ces différents résultats afin de mettre en évidence les données disponibles ainsi que les données manquantes, indispensables à l'interprétation des données Cassini.

L'indice de réfraction se compose d'une partie réelle qui représente l'aptitude des particules à diffuser le rayonnement et d'une partie imaginaire qui traduit la capacité de ces mêmes particules à absorber le rayonnement. Il présente une dépendance spectrale et il dépend des propriétés des particules qui perturbent la propagation du rayonnement.

Les premières mesures d'indices de réfraction réalisées en laboratoire sur des tholins de Titan ont été menées par Khare et al. en 1984. Ces mesures sont d'ailleurs encore largement utilisées aujourd'hui dans les modèles notamment car elles décrivent une large gamme spectrale allant des rayons X jusqu'au domaine micro-onde (Khare et al. (1984a)).

Dernièrement, plusieurs études ont montré que les valeurs des indices de réfraction de Khare et al. ne seraient pas représentatives des propriétés optiques des aérosols de Titan pour certaines longueurs d'onde. Notamment il a été montré que les aérosols de Titan seraient plus absorbants dans le proche infrarouge mais moins absorbants dans l'infrarouge thermique que les tholins de Khare et al. (Lavvas et al. (2010), Vinatier et al. (2012)). De plus, les tholins de Khare ne présenteraient pas le même comportement spectral et n'exhiberaient pas certaines des signatures spectrales spécifiques aux aérosols de Titan à certaines longueurs d'onde données (De Kok et al. (2007b), Rannou et al. (2010), Vinatier et al. (2010, 2012), Anderson and Samuelson (2011) and Kim and Courtin (2013), notamment, la bande d'absorption à  $3.4\ \mu\text{m}$ . Or, il a été montré que les tholins présentant cette signature pourraient représenter plus fidèlement les aérosols de Titan (Bellucci et al. (2009)).

De ce fait, plusieurs études ont été menées sur différents type de tholins afin d'améliorer la base de données sur les indices de réfractions. Ces différents tholins diffèrent par les conditions expérimentales de synthèse c'est-à-dire par la source d'énergie, la composition du mélange gazeux, la pression dans le système, le débit de gaz et le temps de synthèse. Et tous ces paramètres influent sur les propriétés des particules.

En superposant les différentes données obtenues concernant la partie réelle ( $n$ ) de l'indice de réfraction pour les différents types de tholins, il est montré que, globalement, les valeurs de  $n$  sont du même ordre de grandeur pour les différents types de tholins sauf pour Khare et al. (1984a) et Hasenkopf et al. (2010) comme le montre la Figure III. 2. Par conséquent, il semblerait que la partie réelle ( $n$ ) de l'indice de réfraction ne soit pas fortement dépendante des conditions expérimentales ou des techniques de mesures.

En revanche, en ce qui concerne la partie imaginaire ( $k$ ) de l'indice de réfraction pour les différents types de tholins, il peut y avoir entre un et deux ordres de grandeur de différences entre les différents tholins. Toutefois, un comportement spectral commun se dessine notamment dans le domaine du proche ultraviolet et proche infrarouge. En effet, les valeurs de  $k$  diminuent quand la longueur d'onde augmente jusqu'à atteindre un plateau (voir Figure III. 2).

Au cours de cette comparaison des valeurs de  $k$ , il a été mis en évidence que trois paramètres pourraient influencer sur ces valeurs :

- la pression : les valeurs de  $k$  diminuent quand la pression augmente.
- l'épaisseur du film de tholins utilisé: selon l'épaisseur du film de tholins pour le même type de tholins, les résultats obtenus sont différents.
- la technique de mesure utilisée : selon la technique utilisée sur le même type de tholins, le comportement spectral diffère.

Afin de déterminer la fiabilité des différentes données expérimentales, celles-ci ont été comparées avec les données dérivées des modèles théoriques et des données observationnelles (Voir Figure III. 13).

En résumé, la région dans le visible-proche infrarouge a été largement étudiée en laboratoire. Cependant il semblerait que les tholins synthétisés par Tran et al. (2003b) et Majhoub et al. (2012) soient les plus représentatifs des aérosols de Titan puisqu'ils montrent un comportement spectral similaire à celui dérivé des données théoriques/observationnelles dans ce domaine spectrale. Bien que les conditions expérimentales utilisées pour synthétiser ces tholins soient très différentes en terme de source énergétique (rayonnement UV au lieu de Plasma froid) mais également en terme de pression (933-133 mbar au lieu de 0.9 mbar), il semblerait que des tholins synthétisés à partir d'un mélange gazeux avec 2% de méthane soient les analogues les plus représentatifs des aérosols de Titan, du moins dans cette gamme de longueur d'onde.

Dans l'infrarouge moyen, seuls Imanaka et al. (2012) ont réalisé une étude sur les indices de réfraction des tholins. Ces derniers exhibent beaucoup de signatures spécifiques des aérosols de Titan, notamment la bande d'absorption à  $3.4\ \mu\text{m}$ . Cependant, il manque certaines figures spectrales déduites des données observationnelles notamment celles exposées par Kim and Courtin (2013). C'est pourquoi, il est nécessaire d'étudier davantage cette gamme spectrale avec des tholins synthétisés dans différentes conditions expérimentales afin de comparer les données et ainsi statuer sur l'absence ou la présence de certaines signatures spectrales. En particulier, il serait intéressant d'obtenir les indices de réfraction pour les tholins de Tran et al. (2003b) et Majhoub et al. (2012) dans cette gamme

de longueur d'onde, afin de vérifier si ces tholins sont représentatifs des aérosols de Titan sur une plus grande région spectrale mais aussi pour mettre en évidence les similitudes et différences.

Et enfin pour les domaines spectraux inférieurs à 0.20  $\mu\text{m}$  et supérieurs à 25 $\mu\text{m}$ , il y a un important manque de données. En effet, les seules mesures disponibles à ce jour sont celles de Khare et al. (1984a). Il est donc nécessaire d'obtenir davantage de mesures sur différents types de tholins notamment ceux cités précédemment, puisqu'ils présentent des indices de réfractions qui sont en accord avec les données théoriques/observationnelles dans d'autres gammes spectrales, afin d'être capable de statuer sur la représentativité des tholins mais aussi sur la fiabilité du peu de données théoriques et observationnelles disponibles.

En effet, seules trois études présentent des indices de réfraction dérivés des données théoriques/observationnelles (Lavvas et al. (2010), Rannou et al. (2010), Vinatier et al. (2012)) et elles ne couvrent pas les mêmes domaines spectraux. Il est donc essentiel d'obtenir davantage de contraintes sur les indices de réfraction sur l'ensemble du domaine spectral (autrement dit des rayons X aux microondes).

**Review on optical constants of Titan aerosols and their tholins analogs:**

**Experimental results and modeling/observational data**

Coralie Brassé<sup>a</sup>, Olga Muñoz<sup>b</sup>, Patrice Coll<sup>a</sup>, François Raulin<sup>a</sup>

<sup>a</sup> Laboratoire Interuniversitaire des Systèmes Atmosphériques, Universités Paris 12 - Paris 7, CNRS UMR 7583, 61 avenue du Général de Gaulle, 94010 Créteil Cedex, France

<sup>b</sup> Instituto de Astrofísica de Andalucía, CSIC, Glorieta de la Astronomía s/n, 18080 Granada, Spain

*Corresponding author.* E-mail address: coralie.brasse@lisa.u-pec.fr, Tel: +33 (0)1.45.17.65.49

Since Bishun Khare's pioneer works on Titan tholins, many studies have been performed to improve the experimental database of the optical constants of Titan tholins. The determination of the optical constants of Titan aerosols is indeed essential to quantify their capacity to absorb and scatter solar radiation, and thus to evaluate their role on Titan's radiative balance and climate. The study of the optical properties is also crucial to analyze and better interpret many of Titan's observational data, in particular those acquired during the Cassini-Huygens mission. This review paper critically summarizes these new results and presents constraints on Titan's aerosols optical constants. Finally, the information lacking in this field is highlighted as well as some possible investigations that could be carried out to fill these gaps.

**Keywords:** Titan, Atmosphere, Composition, Prebiotic chemistry, Spectroscopy, Photometry

## **I. Introduction**

The particular dense atmosphere of Titan has inspired many observations since the early 1980's. Indeed, the largest satellite of Saturn is the only planetary body in the solar system that has a dense atmosphere comparable to that of the Earth by its surface pressure (1.5 bars) and main constituent (N<sub>2</sub>). Furthermore it is the only object with Earth known to have permanent liquid reservoirs on its surface. Titan's atmosphere is mainly composed of molecular nitrogen (varying from 95 to 98.4% with altitude) and methane (varying from 5 to 1.48 % with altitude) (see for instance Niemann et al., 2010). Others species are present at trace levels, namely hydrocarbons (2-carbon hydrocarbons, propane, methylacetylene, diacetylene, benzene, propene), nitriles (cyanogen, cyanoacetylene, hydrogen cyanide...), molecular hydrogen, carbon monoxide, carbon dioxide, water vapor and argon in the stratosphere (Coustenis et al., 1998; Flasar et al., 2005; Jennings et al., 2009; Niemann et al.,

2005; Niemann et al., 2010; Nixon et al., 2013; Samuelson et al., 1983; Samuelson et al., 1997; Waite et al., 2005). Several other compounds, both neutrals and ions, have also been detected in the ionosphere (Waite et al., 2007).

Titan's atmospheric composition is driven by the coupled chemistry of  $N_2$  and  $CH_4$  (see e.g. Raulin et al., 2012). The dissociation of methane is induced by photons with wavelengths lower than 150nm (providing radicals  $CH$ ,  $CH_2$  and  $CH_3$ ). The dissociation of nitrogen is also generated by photons with wavelengths lower than 100nm but mostly by energetic particles from Saturn's magnetosphere. The resulting products chemically evolve, coagulate and/or condense. This evolution yields more complex compounds up to the formation of macromolecular organic particles, forming Titan's haze. Thus the origin of Titan aerosols appears to be the growth of complex organic compounds in the upper atmosphere. These processes could involve large negative ions, as detected by the CAPS instrument on Cassini (Waite et al., 2007). The chemistry taking place in the upper atmosphere is so active that it is the source of different aerosol layers in the atmosphere conferring to Titan its characteristic orange-brown color in the visible spectral range. The haze hides the lower atmosphere and makes the atmosphere opaque in the UV-Visible and Near-IR spectral range (see e.g. Rodriguez et al., 2003). Since the initial works on Titan's aerosol formation, models have assumed that they are aggregates of smaller coagulated particles, produced by the chemical (and photochemical) processes in the high atmosphere (e.g. West et al., 2014, and refs included).

Titan aerosols play an important role in the radiative transfer of Titan, absorbing both the solar radiation in the visible spectral range and the radiation from the troposphere and surface in the thermal infrared wavelengths (McKay et al., 1989, 1991), they can thus strongly impact the atmospheric dynamics and the climate (Rannou et al., 2002). They are also involved in the composition and the properties of the atmosphere and the surface of Titan. Their contribution to the greenhouse effect and the anti greenhouse effect remains a key question remaining to be answered (Hasenkopf et al., 2010; McKay et al., 1991). The presence of aerosols (which strongly affects the intensity and wavelength distribution of radiations reaching the surface) also impacts the signal recovered by the Cassini orbiter instruments. For example, it turns out that the scattering of aerosols in Titan's atmosphere affects, among others, the data collected by the Cassini Visible and Infrared Mapping Spectrometer (VIMS). This instrument is used to observe the surface in the near infrared

atmospheric window at 0.95  $\mu\text{m}$ , 1.1  $\mu\text{m}$ , 1.3  $\mu\text{m}$ , 1.6  $\mu\text{m}$ , 2.0  $\mu\text{m}$  and 2.7  $\mu\text{m}$ . It also permits the study of the chemical and dynamical processes that take place in the atmosphere (Bellucci, 2008). However, it was expected that light scattering from Titan aerosols would make Titan's atmosphere optically thick, so that diffuse radiation would have a considerable impact on the images and spectral measurements of the surface (Grieger et al., 2003). Indeed, the surface is hidden due to the absorption and scattering of the incident radiation by aerosols and gas. But it appears that aerosols are the dominant scattering source on Titan (Rannou et al., 2010).

The scattering by aerosols, amongst others, modifies the photon flux reaching the VIMS instrument (especially at short wavelengths) and it also makes the surface images hazy because it strongly reduces the contrast of the images (Keller et al., 2008). With the use of an algorithm to subtract Titan's haze contribution, it is possible to get a better look at the surface contrast, but it is not possible to completely exclude their presence, making it difficult to analyze the data (Vixie et al., 2012). Light scattering from Titan aerosols also prevents obtaining the measurements needed to determine the surface reflectivity and the identification of the surface constituents. This in particular concerns the search for condensed hydrocarbons on Titan's surface to explain abundance of methane in the atmosphere when its atmospheric photodissociation should make it disappear (Tomasko et al., 2005).

Consequently, the determination of the optical constants of Titan aerosols is essential to quantify their capacity to absorb and scatter solar radiation, and thus to evaluate their role in the radiative balance and the climate. The study of the optical properties is also necessary to analyze and better interpret many of Titan's observational data, in particular those acquired during the Cassini-Huygens mission. The optical parameter the most investigated is the refractive index. Indeed, the aerosol properties (as the aerosol size and single-scattering albedo with altitude) are usually deduced from observational data using theoretical models which need to consider the haze refractive index as an input parameter. Different and complementary approaches can be followed to determine this parameter, based on laboratory measurements, theoretical modeling and observational data. Several summary papers have already been published on this subject (i.e. Tomasko and West, 2009; Lorenz, et al., 2009), including a very recent review by West et al. (2014) based on the only available in situ measurements made on Titan's haze which have been obtained, with the DISR

experiment (Tomasko et al., 2005) on the Huygens probe of the Cassini-Huygens mission. Meanwhile, many experimental works have been carried out on laboratory analogs of Titan's aerosols, named Titan tholins. These tholins have frequently been used to characterize the optical properties of Titan's haze, in particular to estimate their complex refractive index. However, the properties of these tholins, including the optical ones, seem to be very dependent on the experimental conditions used for their synthesis (Cable et al, 2012) and it seemed necessary to perform a critical analysis of the many available data related to the refractive index of these laboratory analogs of Titan haze particles.

The first optical property measurements using Titan tholins were conducted by Khare et al. (1984) for a large range of wavelengths from the soft X-ray to the microwave spectral range (0.025  $\mu\text{m}$ -1000  $\mu\text{m}$ ). Khare's optical constants have been widely used by several research teams and been the reference for many sequences of interpretation and modeling works in the last decades. However, some new reports show that Khare's optical constant may not be fully representative of Titan aerosols' optical constant at different wavelengths. This will be detailed below in this review.

Only during the last years several studies have been performed to improve the experimental database of the optical constants of Titan tholins. This review paper summarizes the new results related to optical properties of Titan tholins and the constraints they place on those of Titan's aerosols.

## **II. Laboratory synthesis of Titan tholins**

One way to constrain the optical constant of Titan aerosols is to determine the refractive indices of analogs of Titan haze particles, the complex organic material synthesized in the laboratory, usually named Titan tholins (Sagan and Khare, 1979). However the values of complex refractive indices depend on the chemical composition of the sample, and may also depend on the experimental conditions under which the measurements are made and from which the optical constants will be derived. These conditions include, for instance, the surface state of the sample (if it is used as a film) or the size and the shape of the grains (if the sample is under the form of particles). Most of these three parameters are linked to the experimental conditions applied during the tholins synthesis, such as the energy source, gas mixing ratio, gas pressure, open or close reactor, flow rate and/or irradiation time, and also



temperature. This variation will induce major uncertainties in the determination of the complex refractive indices.

One way to determine Titan aerosols optical constant is to measure the optical constants of the analogues of Titan complex organic material synthesized in the laboratory, usually named Titan tholins (Sagan and Khare, 1979). But the optical constants depend on the chemical composition and the size and the shape of particles. These three parameters will vary according to the experimental conditions such as the energy source, gas mixing ratio, gas pressure, flow rate and irradiation time.

Tableau III. 1 shows the different experimental synthesis conditions used for the production of Titan tholins specially designed to characterize their optical constant.

Authors	Gas Composition (%)	Pressure (mbar)	Energetic Source	Temperature	Flow rate (cc/sec)
Khare et al. (1984)	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (90/10)	0.2	cold plasma : DC current 0.2kV/15mA	room temperature	0.05
Ramirez et al. (2002) Skorov et al. (2008)	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (98/2)	1	cold plasma : DC current 4kV/82-92mA	room temperature	0.05
Tran et al. (2003) Vuitton et al. (2009)	A : N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (98/1.8/0.2) + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HC <sub>3</sub> N ((3.5/3/0.17).10 <sup>-4</sup> )	933	mercury vapor lamp, SiO <sub>2</sub> window : UV source at a rate of 15cm <sup>3</sup> /min with principal emission at 185 and 254nm	room temperature	0.25
	B : N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (98/1.8/0.2) + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HC <sub>3</sub> N ((3.5/3/0.17).10 <sup>-5</sup> )	933			
	C : N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (98/1.8/0.2) + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HC <sub>3</sub> N ((3.5/3/0.17).10 <sup>-4</sup> )	133			
	D : N <sub>2</sub> :C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> (1:3x10 <sup>-4</sup> )	933			
	E : N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> /H <sub>2</sub> (98/1.8/0.2) + C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> /C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> /HC <sub>3</sub> N/CO ((3.5/3/0.17/30).10 <sup>-4</sup> )	933			
Bernard et al. (2006) Brucato et al. (2010)	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (98/2)	0.9	cold plasma : DC current 30mA	cryogenic temperature	0.05
Hasenkopf et al. (2010)	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (99.9/0.1)	840	deuterium continuum UV lamp, MgF <sub>2</sub> windows: emission from 115 to 400nm, peaking at 160nm	room temperature	1.00
Imanaka et al. (2012)	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (90/10)	LP : 0.26 MP : 1.60 HP : 23	cold plasma : inductively coupled 13.5MHz RF Power of 100W	room temperature	0.16-0.68
Sciamma-O'Brien et al. (2012) Mahjoub et al. (2012)	N <sub>2</sub> /CH <sub>4</sub> (95/5)	0.9	cold plasma : 13.56MHz RF Power capacitively coupled plasma of 30W	room temperature	0.92

**Tableau III. 1 :** Summary of the experimental synthesis conditions for the production of Titan tholins used to determine their optical constant

Most experimental setups use cold plasma discharge as the energy source, except for Hasenkopf et al. (2010), Tran et al. (2003b), Vuitton et al. (2009) use UV irradiation. For cold plasma discharge, there exist three different kinds of discharges: (i) Direct Current (DC)

plasma discharge used by Khare et al. (1984a), Brucato et al. (2010), Ramirez et al. (2002). But the applied current changes from one experiment to another. (ii) Inductively Coupled RF plasma (ICP) discharge at 13.5 MHz used by Imanaka et al. (2012). (iii) RF Capacitively Coupled plasma (CCP) discharge at 13.56 MHz used by Mahjoub et al. (2012), Sciamma-O'Brien et al. (2012). Cold plasma discharges usually occur at low pressures, of the order of mbars. Concerning the UV-irradiation experiments, the light sources employed are a mercury lamp in the case of Tran et al. (2003b) and Vuitton et al. (2009), and a deuterium lamp in the case of Hasenkopf et al. (2010). Mercury lamps emit mostly at 185 nm and 254 nm, whereas deuterium lamps emit a continuum from 115 nm to 400 nm, peaking at 160 nm. However, the direct dissociation of dinitrogen involves much shorter wavelengths ( $\lambda < 100$  nm) (Cook and Metzger, 1964) which is why Tran et al. (2003b) and Vuitton et al. (2009), who used the same experimental device, added to their initial gas mixture of  $N_2/CH_4/H_2$  small quantities of cyanoacetylene ( $HC_3N$ ), ethylene ( $C_2H_4$ ) and acetylene ( $C_2H_2$ ), which absorb in the mid-UV, in order to initiate the photodissociation processes of nitrogen bearing molecules. Nevertheless, a new study has shown that it is possible to incorporate nitrogen into the molecular structure of the aerosols produced by irradiation from  $CH_4/N_2$  photochemistry with wavelengths higher than 120 nm (Trainer et al., 2012; Yoon et al., 2014). They suggest that the chemical activation of nitrogen could be due to the reaction with the CH radical formed from the photolysis of methane. Both UV-irradiation experiments occurred at higher pressures than cold plasma discharges. The other parameters that differentiate all experimental setups are the amount of initial gas mixture (the mole fraction of methane varies from 0.01% to 10% in dinitrogen), and the synthesis temperatures. Brucato et al. (2010) synthesized Titan tholins at cryogenic temperature while the others experiments were carried out at room temperature (for more details, see Cable et al., 2012). However, a comparative study was recently conducted to estimate which of these laboratory tholins would better represent Titan aerosols. By comparing the relative abundances of the major compounds ( $NH_3$ ,  $HCN$ ,  $C_2H_2$ ) resulting from the thermal degradation of Titan aerosols (measured *in situ* by the ACP instrument aboard the Huygens probe) with those observed during the pyrolysis in the same experimental conditions of different tholins, the tholins synthesized by cold plasma from a gas mixture of  $N_2$  and  $CH_4$  seem to represent the Titan aerosols (Coll et al., 2013; Nna-Mvondo et al., 2013).

There are thus different Titan tholins produced by different experimental setups which permit to obtain several representative series of Titan tholins. It is therefore important to characterize the optical constant of these different classes of tholins.

### III. Determination of Titan tholins refractive index in the laboratory

#### III. 1. Refractive index: an intrinsic parameter of the materials

A beam of light propagating in a homogenous medium can be described by means of a monochromatic harmonic plane wave as follows (see e.g. Mishchenko et al. 2002 ; Hovenier et al. 2004):

$$\mathbf{E}_c(\mathbf{r}, t) = E_0 \exp\left(-\frac{2\pi k \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}}{\lambda}\right) \exp\left(\frac{i2\pi n \hat{\mathbf{e}} \cdot \mathbf{r}}{\lambda} - i\omega t\right).$$

Where  $\mathbf{r}$  is the position (radius) vector,  $\hat{\mathbf{e}}$  is a real unit vector in the direction of the propagation,  $\lambda$  is the wavelength in vacuum, and  $n$  and  $k$  are the real and imaginary parts of the refractive index,  $m$ . Therefore, the imaginary part of the complex refractive index,  $k$ , determines the attenuation of the wave as it propagates through the medium, whereas the real part,  $n$ , determines the phase velocity of the wave:  $v = c/n$ . For vacuum,  $m = n = 1$  and  $v=c$ .

The complex refractive index is related to the intrinsic properties of the medium as follows:

$$m = c\sqrt{\varepsilon\mu} = n + ik.$$

Where  $c$  is the speed of light in vacuum,  $\varepsilon$  is the electric permittivity and  $\mu$  the magnetic permeability that are characteristic of the medium. The real and imaginary parts of the refractive index are usually called the optical constants of a certain material even though they depend on the wavelength of the incident beam. As mentioned in the introduction, accurate characterization of the wavelength dependence of the optical constants of organic tholins is crucial in Titan studies since these constants are input parameters required for any simulation of the light scattered by that type of aerosols and the calculations of radiative transfer in its atmosphere (e.g. Tomasko and West, 2009).

#### III. 2. The different experimental methods

The measurement of the real part ( $n$ ) of the refractive index can be carried out by directly using laboratory refractometers, for instance. This usually requires a homogeneous and planar sample layer. Interferometry using normal incident reflection can also be used to

measure  $n$ , with the same sample constraints. High precision refractometers often use critical-angle or Brewster-angle methods which can be applied to heterogeneous material (determining the real part of the refractive index) (Meeten, 1997). However, the determination of the complex refractive index and its imaginary part,  $k$ , requires an analytical treatment of the experimental data. Several techniques can be used to obtain such data.

The spectrophotometric methods are based on the measurement of the reflectance,  $R$ , and/or the transmittance,  $T$ , of the sample, at near normal incidence, as a function of the wavelength, followed by a theoretical analysis, using for instance the Kramers-König relations (see for instance Fujiwara, 2007). With this method, the film thickness needs to be determined and the measurement of  $R$  requires an optically thick sample. On the contrary, the measure of the transmittance implies the preparation of optically thin films. In addition, the film must be homogeneous and its surface must be smooth enough to allow specular reflection. With most analytical tools, diffuse light is not taken into account and thus scattering effects are neglected. Moreover, the photometric methods of specular reflection have a low sensibility for the small values of  $k$ , and may provide a poor precision of the  $n$  and  $k$ -values, because of a strong coupling between the equations to be solved.

The ellipsometry technique (Fujiwara, 2007) is based on the measurement of the change in polarized light upon reflection on the sample. A linearly polarized light becomes elliptically polarized after reflection. The technique analyses this ellipse. The measured parameters are related to the complex reflectance ratio: ratio of the amplitude change and relative difference in phase change. Then a mathematical model (usually provided with the industrial ellipsometers) using these parameters and the film thickness, makes it possible to obtain the  $n$  and  $k$ -values. The method requires absorbent samples and is not adequate for transparent films. It generates a dispersion of data, which must be interpreted using dispersion laws.

Two other techniques more recently developed have also been used to study Titan tholins. The first one is Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS) which determines the absorbance by measuring the heat deposited in the sample by absorbed optical energy. In the low absorbance regime, reflectance and the  $n$  and  $k$ -values can easily be derived. It presents several advantages: no dependence on the scattering, or on the surface state of the sample. However, it can only be used with thin films. Moreover, it places strong constraints on the wavelength ranges which can be explored. Indeed, PDS techniques use laser and/or

diodes, and are thus limited to the wavelengths so far available with these optical tools, roughly from 0.3 to 1.5  $\mu\text{m}$ . However, the complementary use of PDS and transmission measurement techniques can be very useful since the PDS measurement allows measuring the surface roughness, which can then be used to estimate the light diffusion and take into account the scattering in the transmission approach (Vuitton et al., 2009). The second recently used method on Titan tholins is based on the newly developed CRDS (Cavity RingDown Spectroscopy) method (Hasenkopf et al., 2010). The CRD-AES technique (Cavity RingDown Aerosol Extinction Spectroscopy) can be used to measure the extinction cross section and the extinction efficiency of a particle, giving access to the complex index of refraction, via the Mie theory. So far, it has only been used at one wavelength (532 nm) and the analysis of the data assumes that the particles are spherical.

In conclusion, there is no universal or direct experimental method to measure the complex index of refraction. Each one of the methods quickly described above has its limits, either in terms of constraints on the sample (thin film, thick film, flat surface), of wavelength range and precisions related to the scattering effect, in particular. This will be detailed in the review further down. However, this also clearly shows the difficulty to cover a large range of wavelengths, since none of these techniques can be used with only one instrumentation. For instance, the reflectance or transmittance measurements will require the use of different complementary monochromators and IR spectrophotometers, together with various supports (film deposition) or powders (pellet preparation) transparent enough in the different spectral regions explored. This is probably one of the main reasons why there is so far only one work, *i.e.* that of Khare et al, (1984a) which has been published covering such a wide spectral range (from soft X-rays to microwave wavelength) and which remains a reference in this field, although it was published 30 years ago.

### III. 3. Review of the experimental determinations of Titan tholin refractive indices

The real and imaginary parts of the refractive index have been determined using most of the different techniques described above.

Tableau III. 2 shows the measurement conditions of the refractive indices of tholins that have been described in the previous section. Figure III. 2 shows all the results obtained for the real ( $n$ ) and imaginary ( $k$ ) parts of the refractive index for each class of tholins.

Authors	Spectral range studied (μm)	Substrate	Film thickness (μm)	Measurement technique	n	Δn	k	Δk
Khare et al. (1984)	0.025 - 1000 Soft X-ray - Microwave	SiO <sub>2</sub> , CaF <sub>2</sub> , LiF, glass, CsI	0.6 - 20	Spectrophotometry Brewster angle method	0.8 - 2.17	≈ 3%	4.0x10 <sup>-4</sup> - 7.7x10 <sup>-1</sup>	≈ 30%
Ramirez et al. (2002)	0.20 - 0.90 Near UV - Near Infrared	SiO <sub>2</sub>	3 - 4	Spectrophotometry	1.53 - 1.68	f(λ) < 2%	2.62x10 <sup>-4</sup> - 2.87x10 <sup>-2</sup>	f(λ) 40%
Tran et al. (2003)	0.20 - 2.5 Near UV - Near Infrared	SiO <sub>2</sub>	A: 0.04 - 0.06	Spectrophotometry	1.44 - 1.7	≤ f(λ) 5%	2.44x10 <sup>-2</sup> - 1.66x10 <sup>-1</sup>	f(λ) 20% at 0.2 μm > 70% at 1 μm
			B: 0.03 - 0.04		1.44 - 1.7			
			C: 0.04 - 0.05		1.2 - 1.67			
			D: 0.04 - 0.05		1.44 - 1.7			
Vuitton et al. (2009)	0.20 - 2.0 Near UV - Near Infrared	SiO <sub>2</sub>	A: 0.17	Spectrophotometry	1.7	≈ 5%	5.0x10 <sup>-4</sup> - 2.0x10 <sup>-1</sup>	f(λ) < 10% at λ < 0.5 μm > 50% at λ < 1 μm
			B: 0.09	Photothermal Deflection				
			E: 0.11	Spectroscopy (PDS)				
Hasenkopf et al. (2010)	0.532 Visible (Green)	-	-	Cavity RingDown aerosol Spectroscopy (CRDS)	1.35	0.70%	2.3x10 <sup>-2</sup>	30%
Brucato et al. (2010)	1.43-1000 Near-Infrared - Microwave	-	-	Fourier transform spectroscopy				
Imanaka et al. (2012)	2.50 - 25 Mid-Infrared	Kbr CaF <sub>2</sub> (SiO <sub>2</sub> )	LP: 0.707 - 6.6	Spectrophotometry	1.41 - 1.71	f(λ) < 5% outside the bursts at λ 13 μm	7.84x10 <sup>-4</sup> -	f(λ) < 1% when k > 0.05 10 % when k < 0.05
			MP: 0.92 - 11.14		1.46 - 1.64		5.25x10 <sup>-4</sup> -	
			HP: 2.2 - 4.8		1.5 - 1.6		1.00x10 <sup>-7</sup> -	
Sciama-O'Brien et al. (2012)	0.37 - 0.90 Visible	Al-SiO <sub>2</sub>	0.42	Ellipsometry	1.57 - 1.64	N/A	1.53x10 <sup>-3</sup> - 1.67x10 <sup>-2</sup>	10%
Mahjoub et al. (2012)	0.37 - 1.00 Visible	Si	TF <sub>1</sub> :0.628±0.015	Ellipsometry	1.47 - 1.62	N/A	2.3x10 <sup>-2</sup> - 2.3x10 <sup>-1</sup>	N/A
			TF <sub>2</sub> :0.770±0.025					
			TF <sub>3</sub> :0.850±0.030					
			TF <sub>10</sub> :0.910±0.040					

**Tableau III. 2 :** Review of the studies carried out to measure the refractive indices of Titan tholins

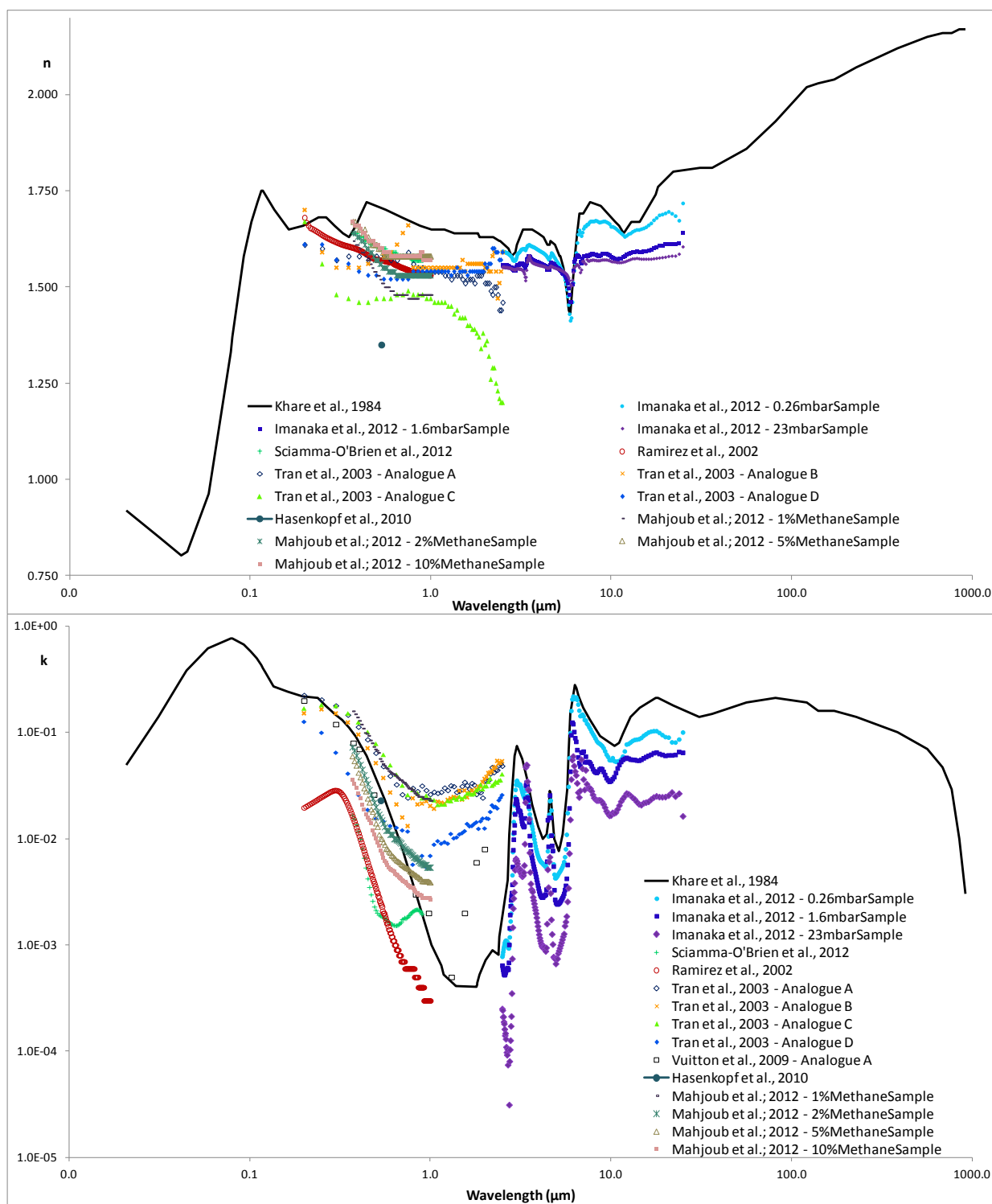
To acquire n and k, **Khare et al. (1984a)** have carried out independent specular reflectance, transmittance, interferometric, Brewster angle and ellipsometric polarization measurements from soft X-ray (0.025 μm) to microwave (1000 μm) wavelengths. This study shows that since the surface of the samples is not accurately specular, transmittance measurements are necessary to obtain reliable data of the real and imaginary parts of the complex refractive index, in addition to the measure of the reflectivity of the optically thick sample and the Kramers-Kronig analysis. But transmittance measurements require optically thin samples, which is why tholins have been deposited on different kinds of substrates: glass (for most of the studies), CaF<sub>2</sub>, LiF, CsI and quartz (SiO<sub>2</sub>). In order to obtain reliable transmittance measurements, they used films with different thicknesses in a large spectral range from 0.6 μm to 20 μm. The transmittance measurements were carried out from 0.15 μm to 70 μm and 100 μm to 1000 μm, respectively. Depending on the spectral range, different substrates were used (0.15 μm ≤ λ ≤ 0.5 μm: SiO<sub>2</sub>, CaF<sub>2</sub> and LiF; 0.4 μm ≤ λ ≤ 2.5 μm: glass; 2.5 μm ≤ λ ≤ 40 μm: CaF<sub>2</sub> and LiF; 2.0 μm ≤ λ ≤ 70 μm: CsI; 100 μm ≤ λ ≤ 1000 μm: glass.). Between 70 μm and 100 μm the transmittance was estimated by interpolation, because the samples were too thick (pellets) or too thin (films) in this spectral range for a reliable measurement. The authors assumed that such an interpolation should not introduce major errors, because they didn't detect any spectral features in the reflection measurements with

pellets in this region. On thick film, some ellipsometric polarization measurements were achieved from 0.4 to 2  $\mu\text{m}$ . On thin and transparent film, the real part ( $n$ ) was directly measured by the Brewster angle method between 0.4  $\mu\text{m}$  and 0.6  $\mu\text{m}$  (on  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaF}_2$  and glass). Since the absorption was too high from 0.025  $\mu\text{m}$  to 0.4  $\mu\text{m}$  to retrieve the imaginary part ( $k$ ) from transmittance measurements, reflectance measurements have been performed on tholins deposited on a glass substrate and the Kramers-Kronig relation was used to analyze the reflectance data in this spectral range to obtain and correct the  $n$  and  $k$  values. Khare et al. (1984a) have estimated the experimental error:  $\pm 3\%$  for the measured  $n$  values and  $\pm 30\%$  for the measured  $k$  values.

The measured values of the real part ( $n$ ) of the refractive index of the Khare's tholins vary from  $8.02 \times 10^{-1}$  to 2.17 while the imaginary part ( $k$ ) values vary from  $4 \times 10^{-4}$  to  $7.7 \times 10^{-1}$ .

**Ramirez et al. (2002)** performed specular and diffuse reflectance and transmittance measurements from near ultraviolet (0.20  $\mu\text{m}$ ) to near infrared (0.90  $\mu\text{m}$ ) wavelengths to determine the refractive index of their tholins. Transmittance measurements were carried out at a normal incidence but reflectance measurements were made at an  $8^\circ$  incidence. The choice of this measurement technique is related to the heterogeneity, the roughness and the irregular thickness of the samples. This technique requires transparent samples which is why they chose to calculate  $n$  and  $k$  for only two kinds of samples deposited on a quartz ( $\text{SiO}_2$ ) substrate under an inert atmosphere: one produced after 120 minutes of irradiation and the other after 240 minutes. The reproducibility of the measurements was studied by carrying out measurements on two samples fully independently produced under the same deposition conditions. The results showed an excellent reproducibility of the transmittance measurement. The refractive index calculations were done wavelength by wavelength by using Abelès formulas (set up for incoherent thin films) from 160 experimental points obtained with a weighted gradient method. This calculation method of  $n$  and  $k$  is very different from Khare's method who determined  $k$  from 10 experimental points for the same spectral range. Ramirez et al. calculations were done using the specular measurements. However, the authors noticed from the diffuse measurements, that a noticeable fraction of light is scattered, and that the calculations of  $n$  and  $k$  are based on underestimated values of reflectance and transmittance. In order to estimate the impact of the scattering effect on the determined value of the complex refractive indices, they quantified the amount of light

scattered by the samples, by measuring the transmittance and hemispherical reflectance with an integrating sphere. They obtained a scattering ratio of the order of 5.5% in transmittance and 19% in reflectance which is significant. This was integrated in the estimated uncertainties associated to the complex refractive index calculations. Ramirez et al. (2002) thus estimated the experimental error by taking into account the sample thickness uncertainty and the scattered light.



**Figure III. 2 :** Optical constants of different kinds of Titan tholins: real part (top) and imaginary part (bottom) of the refractive index. Imanaka *et al.*'s data (23 mbar sample) has been truncated to enhance the clarity of the figure.



The measured values of the real part ( $n$ ) of the refractive index of the Ramirez's tholins vary from 1.531 to 1.681 whereas the imaginary part ( $k$ ) values vary from  $2.62 \times 10^{-4}$  to  $2.87 \times 10^{-2}$ .

**Tran et al. (2003b)** determined  $n$  and  $k$  from the reflectance and transmittance measurement at normal incidence from near ultraviolet (0.20  $\mu\text{m}$ ) to near infrared (2.5  $\mu\text{m}$ ) wavelengths on thin film of four different kinds of Titan haze analogs which were deposited on a quartz substrate. Four types of analogs were used (see Tableau III. 1). For the refractive index calculations, they assumed that the studied films were smooth and homogeneous. The reproducibility of the reflectance measurements was studied and the uncertainties on the refractive indices were estimated. The uncertainty is higher than 5% for the real part ( $n$ ) whereas for the imaginary part ( $k$ ), it varies from 5% to 75% depending on the spectral range. The spectral region of high uncertainty is between 0.8  $\mu\text{m}$  and 2.5  $\mu\text{m}$ . The real part ( $n$ ) of films on silicon wafer was characterized by ellipsometry using a Woollam variable angle spectroscopic ellipsometer from 0.40  $\mu\text{m}$  to 0.75  $\mu\text{m}$ . The values of  $n$  obtained by ellipsometry are consistent with the ones derived from the reflectance measurements. Analogs A, B, C and D exhibit a similar variation of  $n$  with the wavelength, but with a divergence for analog C for wavelengths higher than 1  $\mu\text{m}$ , whereas there is a noticeable difference between the variation of  $k$  with the wavelength in the whole spectral range studied for the analogs D compared to analogs A, B and C.

The measured values of the real part ( $n$ ) of the refractive index of the Tran's tholins vary from 1.44 to 1.70 for analogs A, B and D whereas for analog C,  $n$  varies from 1.20 to 1.67. As for the imaginary part ( $k$ ) the values vary from  $2.44 \times 10^{-2}$  to  $1.66 \times 10^{-1}$  for analogs A, B and C whereas for analog D,  $k$  varies from  $5.4 \times 10^{-3}$  to  $1.26 \times 10^{-1}$ .

Tran et al. (2003b) also provide an estimation of  $k$  (3.4  $\mu\text{m}$ ) around 0.2 from Lambert's law. However, the uncertainty on this value may be large because of their thickness estimation and their arbitrary background correction.

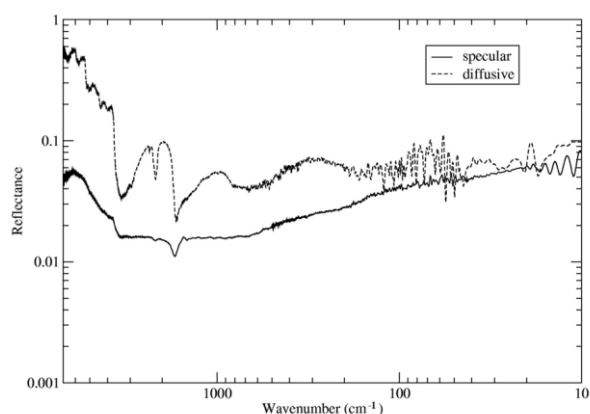
**Vuitton et al. (2009)** characterized only the imaginary part ( $k$ ) of the refractive index from near UV (0.2  $\mu\text{m}$ ) to near infrared (2.0  $\mu\text{m}$ ). They used three analogs of Titan aerosols (Analog A, B and E). Analog A and B were synthesized under the same experimental conditions as those of the Tran et al. (2003b) study. They made transmission and reflection measurements at a near normal incidence from 0.2  $\mu\text{m}$  to 0.8  $\mu\text{m}$ . However, this technique

presents two main artifacts. In fact,  $k$  is deduced from the absorbance ( $A$ ) or the absorbance data is computed from the specular reflectance ( $R$ ) and transmittance ( $T$ ) measurements which leads to large uncertainties in  $A$  and consequently in  $k$ . Furthermore, the surface roughness or particulates scatter the beam of the spectrophotometer which decreases  $T$  and  $R$  and thus impacts the inferred value of  $A$ , even though it does not result from  $A$ . The uncertainty on  $A$  is also due to the small amount of organic material in the Titan tholins films which leads to a low absorbance. That's why Photothermal Deflection Spectroscopy (PDS) has been used in parallel for the determination of  $k$  from  $0.375\ \mu\text{m}$  to  $1.550\ \mu\text{m}$ . This technique is frequently used for deducing  $k$  when the absorbance is low (Boccara et al., 1980; Jackson et al., 1981; Murphy and Aamodt, 1980). In this study, photothermal deflection measurements were performed using the transverse probe geometry at room temperature. Vuitton et al. (2009) show that PDS offers better data from  $0.50\ \mu\text{m}$  to  $1.55\ \mu\text{m}$  whereas for wavelengths below  $0.488\ \mu\text{m}$ , spectrophotometry data are more reliable. The measured values of the imaginary part ( $k$ ) of the refractive index of the Vuitton's tholins vary from  $5 \times 10^{-4}$  to  $1.2 \times 10^{-1}$  for analog  $A$ .

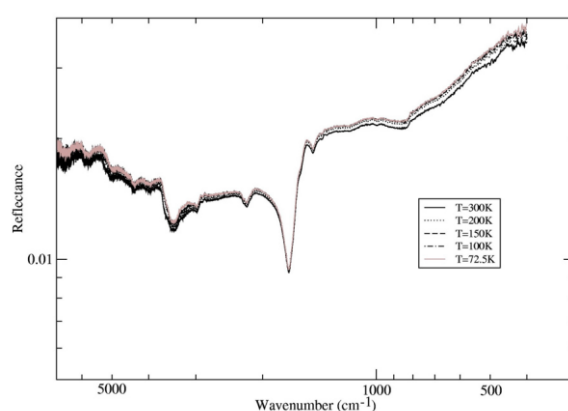
**Hasenkopf et al. (2010)** used Cavity RingDown Aerosol Extinction Spectroscopy (CRD-AES) to characterize the real and imaginary part of the refractive index in the mid-visible ( $0.532\ \mu\text{m}$ ) range. This measurement technique allows a straight analysis on tholins particles in suspension directly after their formation. This new experimental approach and the refractive index extraction technique were verified by testing two compounds known and reported in the literature. With CRDS, the extinction of the incident beam is measured. To apply Mie's theory to retrieve the refractive index from extinction data, it was verified in advance that Titan tholins are spherical and chemically homogeneous (Trainer et al., 2006). According to Mie's theory for spherical particles, the extinction of light is function of the wavelength, the particle diameter and the refractive index. All these parameters are controlled or measured. The measured value of the real part ( $n$ ) of the refractive index of the Hasenkopf's tholins is  $1.35 \pm 0.01$  whereas the imaginary part ( $k$ ) value is  $(2.3 \pm 0.7) \times 10^{-2}$  at  $0.532\ \mu\text{m}$ .

**Brucato et al. (2010)** used a Fourier transform spectrometer to obtain reflectance spectra from near-infrared ( $1.43\ \mu\text{m}$ ) to microwave ( $1000\ \mu\text{m}$ ) wavelengths. To cover this wide spectral region, several optical setups of the spectrophotometer were used: a mercury lamp,

four Mylar beam splitters, a deuterated triglycine sulfate thermal element with a polyethylene window and a Si bolometer. Specular and diffuse reflectance measurements were performed using two different optical geometries. The powdered tholins used for diffuse reflectance measurements had an irregular granular structure (shape and size). For the specular reflectance measurements, tholins were pressed at 10 tons in order to obtain compact thin samples. Some reflectance measurements were carried out at low temperatures by using a cryostat with the spectrophotometer. Liquid nitrogen was used as cryogenic fluid allowing measurements from 72 K to 300 K. Measurements were performed at 300, 200, 150, 100 and 72.5 K. The specular reflectance measurements were acquired in the 1.5  $\mu\text{m}$  to 25  $\mu\text{m}$  spectral range for low temperatures. The spectral resolution varies from 0.5  $\text{cm}^{-1}$  (far-infrared) to 1  $\text{cm}^{-1}$  (mid-infrared). In this work, the refractive indices were not derived from those reflectance measurements, but the results are reported in Figure III. 3 and Figure III. 4. Figure III. 3 shows that for wavenumbers higher than about 200  $\text{cm}^{-1}$ , the diffuse reflectance is higher (and much higher than the specular reflectance); it is even much higher for wavenumbers larger than 4000  $\text{cm}^{-1}$ . This is probably due to the nature of the sample. Indeed, for specular reflectance, the measurements were performed on a flat surface of tholins whereas for the diffuse reflectance, the measurements were carried out on powdered tholins. At wavenumbers lower than 150  $\text{cm}^{-1}$ , the difference between the powder and bulk samples is less important. Figure III. 4 shows that the reflectance increases when temperature decreases with a variation of around 5% between 72.5 K and 300 K.



**Figure III. 3 :** Diffuse (dashed line) and specular (continuum line) biconical reflectance spectra of tholins (from Brucato et al. 2010)



**Figure III. 4 :** Bidirectional reflectance spectra of tholin pellet samples at temperatures of 300, 200, 150, 100 and 72.5 K (from Brucato et al. 2010)

**Imanaka et al. (2012)** used two different measurement devices: a prism coupler and a single beam FT-IR spectrometer. For both techniques, tholins were deposited on substrates, such as KBr, CaF<sub>2</sub>, quartz and a glass slide. Thin films were generated with thicknesses ranging from 0.5  $\mu\text{m}$  to 10  $\mu\text{m}$ .

With the prism coupling technique, the real part ( $n$ ) of the refractive index was been measured at two wavelengths (1.547  $\mu\text{m}$  and 0.637  $\mu\text{m}$ ) with an accuracy better than  $\pm 0.0005$  and a precision on the thickness is better than 1%.

With the single beam spectrometer, the transmittance and reflectance were acquired with a spectral resolution of 0.5  $\text{cm}^{-1}$  in the mid-infrared spectral range (2.5-25  $\mu\text{m}$ ). For the transmittance ( $T$ ) and reflectance ( $R$ ) measurements, different optical geometries were used: at a normal angle for  $T$  and at a near normal angle (11°) for  $R$ . The optical constants and thickness were characterized by a two-step iterative method in order to fit the transmittance and reflectance measurements. The thickness is determined with an accuracy of around 1%; the imaginary part ( $k$ ) presents an uncertainty lower than a few % whereas for the real part ( $n$ ), the uncertainties are dispersed. Several strong bursts appear in the calculated value of the  $n$  uncertainty; outside of these bursts, the uncertainty on  $n$  is lower than 0.05 for wavelengths shorter than about 13  $\mu\text{m}$ . As mentioned and described in detail by the authors (Imanaka et al., 2012), this uncertainty is due to the fitting residual and the uncertainty of reflectance. The optical constants were determined for the three different samples synthesized at three different pressures (0.26 (LP), 1.6 (MP) and 23 mbars (HP)).

At 0.637  $\mu\text{m}$ , Imanaka et al. (2012) obtained  $n=1.632\pm 0.005$  for LP samples,  $n=1.584\pm 0.002$  for MP samples and  $n=1.574$  for HP sample. At 1.547  $\mu\text{m}$ , they obtained  $n=1.600\pm 0.001$  for LP samples,  $n=1.566\pm 0.003$  for MP samples and  $n=1.554$  for HP sample. At both wavelengths investigated,  $n$  decreases as pressure increases.

The measured values of the real part ( $n$ ) of the refractive index of the Imanaka et al. tholins vary from 1.412 to 1.717 for the LP samples, from 1.460 to 1.641 for the MP samples and from 1.502 to 1.604 for the HP samples. The measured values of the imaginary part ( $k$ ) of the refractive index of the Tran's tholins vary from  $7.84\times 10^{-4}$  to  $2.20\times 10^{-1}$  for the LP samples, from  $5.25\times 10^{-4}$  to  $1.25\times 10^{-1}$  for the MP samples and from  $1.00\times 10^{-7}$  to  $6.00\times 10^{-2}$  for the HP samples. The uncertainty on the  $k$  values is low, lower than 5% when  $k$  is higher than 0.01.

**Sciamma-O'Brien et al. (2012)** used spectroscopic ellipsometry to characterize both the real and imaginary part of the refractive index from 0.37  $\mu\text{m}$  to 0.90  $\mu\text{m}$  (visible spectral range). In this work, the physical properties extracted from the ellipsometric measurements are: the real ( $n$ ) and imaginary ( $k$ ) part of the refractive index, the thickness of the tholin film and the non-uniformity and roughness of the samples. Thin tholins were obtained by deposition on Al-SiO<sub>2</sub> substrates.

The real part ( $n$ ) of the refractive index decreases with the wavelength, from 1.64 (at 0.37  $\mu\text{m}$ ) to 1.57 (at 0.90  $\mu\text{m}$ ). The imaginary part ( $k$ ) also decreases, but exhibits two different trends: an exponential decrease from  $1.7 \times 10^{-2}$  (at 0.37  $\mu\text{m}$ ) to  $2.0 \times 10^{-3}$  (at 0.50  $\mu\text{m}$ ) with  $k = 12.4 \times e^{-0.018\lambda}$  ( $\lambda$  in nm) and a plateau with  $k = (1.8 \pm 0.2) \times 10^{-3}$  for wavelengths higher than 0.50  $\mu\text{m}$ . If we assume that the uncertainty given for the  $k$ -values of the plateau is the same as for other wavelengths, one can assume a 10% uncertainty on the  $k$  values.

**Mahjoub et al. (2012)** studied the influence of methane concentration on the refractive index of Titan tholins by using a spectroscopic ellipsometry technique from 0.37  $\mu\text{m}$  to 1.00  $\mu\text{m}$  (visible spectral range). The synthesis conditions of tholins are the same as those in Sciamma-O'Brien et al. (2012) except for the initial ratio gas mixture of N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>. Indeed, tholins were produced using different ratios of N<sub>2</sub>/CH<sub>4</sub>: 99/1 (samples TF<sub>1</sub>), 98/2 (samples TF<sub>2</sub>), 95/5 (samples TF<sub>5</sub>) and 90/10 (samples TF<sub>10</sub>). The results show that the refractive indices are strongly dependent on the methane concentration: the real part ( $n$ ) increases with the methane concentration whereas the imaginary part ( $k$ ) decreases when the methane concentration increases. Indeed, for a concentration of 1% of methane,  $n$  varies from 1.47 to 1.62 whereas for a concentration of 10% of methane,  $n$  varies from 1.57 to 1.67. For the imaginary part ( $k$ ), for a concentration of 1% of methane, it varies from  $2.30 \times 10^{-2}$  to  $2.30 \times 10^{-1}$  whereas for a concentration of 10% of methane,  $k$  varies from  $2.70 \times 10^{-3}$  to  $3.60 \times 10^{-2}$ . However, the authors do not provide uncertainties on those values, but indicate that the uncertainty on all the fitting parameters used in the ellipsometry data analysis is lower than 9%, suggesting that the uncertainty on the calculated  $n$  and  $k$  values is of the order of 10%. In order to explain the dependence of the imaginary part ( $k$ ) with the methane concentration, the authors analyzed mid-infrared spectra of thin tholin films synthesized with different methane concentrations. They observed that tholins include a

nitrogen-rich polymer fraction which increases with decreasing methane concentration. Moreover, they noticed that  $k$  varies like the amount of this N-rich phase.

#### III. 4. Summary and comparison of the results of Titan tholins refractive indices

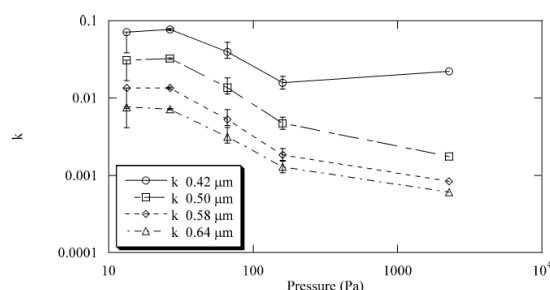
In short, there are many publications related to the determination of the complex refractive indices of Titan tholins. Most of the studies have for goal to characterize the refractive indices for a limited spectral range from 0.20  $\mu\text{m}$  to 25  $\mu\text{m}$  wavelengths except for Khare et al. (1984a) who get refractive indices from 0.025  $\mu\text{m}$  to 1000  $\mu\text{m}$  wavelengths. When related to the same spectral region and thus directly comparable, the values obtained are often noticeably different from one publication to another. There are two main causes explaining such a discrepancy. The first one is a possible difference in the studied samples. Indeed, tholins may noticeably differ, in particular in chemical composition, from one study to another, because of the different parameters used in their production such as the composition, pressure and flow rate of the starting gas mixture, the source of energy (UV, electron) and the temperature at which the synthesis is carried out. The tholins composition may be also affected by air contamination and chemical reactions with atmospheric  $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}$  and/or  $\text{CO}_2$  during the recovery in the reactor and sampling. Such contamination may introduce a noticeable percentage of oxygen in the chemical composition of the tholins (Cable et al., 2012; Raulin et al. 2012), inducing differences in the refractive indices. This can be avoided by recovering the tholins in an inert atmosphere, using a glove box (Ramirez et al., 2002; Cable et al., 2012; Raulin et al. 2012). However, the risk of contamination still remains during the optical measurements. The second source of discrepancy is linked to this measurement. Depending on the technique used and the method followed to derive the  $n$  and  $k$ -values, the values obtained can be intrinsically different. When a measurement is made with a film of tholins deposited on a substrate, the film thickness seems to be a major source of error. It could be pointed out that the recent technique of photothermal deflection spectroscopy seems very promising for accurately determining  $k$  in the near IR.

We can see that for the real part ( $n$ ) of the refractive index, the values are of the same order of magnitude except for Khare et al. (1984a) who have provided higher values than other teams from 0.400  $\mu\text{m}$  to 2.20  $\mu\text{m}$  wavelengths and, on the contrary, Hasenkopf et al. (2010) and the sample synthesized at the lowest pressure (analog C) in the work of Tran et al. (2003b), which exhibit lower values. It thus appears that the behavior of  $n$  is not strongly

dependent on the energy source (photodissociation or plasma discharge) used for producing the tholins, nor the measurement techniques (spectrophotometry, ellipsometry or PDS). However, it can be pointed out that the lowest values of  $n$  have been obtained with photochemically produced tholins. For Khare's real part of the refractive index, the discrepancy could be due to the pressure applied for the synthesis of tholins which is lower than the one of the others experiments. This assumption is supported by Imanaka's results which show that for the LP samples, the  $n$ -values are higher than for the HP samples. Hasenkopf's real part of the refractive index was determined by CRDS which means directly on the powder tholins and not on a thin film of tholins as was the case for the others measurements techniques. Hasenkopf suggests that the real part obtained in her study is in agreement with the presence of a straight-chain aliphatic compound whereas for higher values of  $n$ , it would be due to the presence of PAHs.

For the imaginary part  $k$ , despite one or two orders of magnitude differences (depending on the wavelengths), the global trend is that  $k$  decreases when wavelengths increase from 0.20  $\mu\text{m}$  to 2.5  $\mu\text{m}$ . One factor which seems to play an important role on the  $k$ -values is the measurement technique and the methodology applied. Although the refractive index is an intrinsic parameter of the material, depending on the measurement technique and the methodology used, errors can be introduced in its determination which leads to different  $k$ -values. Indeed, the sample used by Vuitton et al. (2009) and Tran et al. (2003) is the same, however the  $k$ -values are higher and do not show the same behavior for Tran et al. (2003) who used spectrophotometry whereas Vuitton et al. (2009) used the PDS technique. The other parameter could be the pressure during the synthesis. Indeed, Imanaka et al. (2004) showed that  $k$  decreases when the pressure increases as shown in Fig. 4. It has been suggested that it might be due to the increase of the N incorporation in tholins. Another parameter could impact the  $k$ -values: the nature of the substrate. Indeed, Sciamma-O'Brien et al. (2012) and Mahjoub et al. (2012) analyzed the same kind of samples ( $\text{N}_2/\text{CH}_4$ : 95/5 with the experimental setup PAMPRE) and they obtained quite different results, in terms of variation of  $k$  with the wavelength and also the absolute value of  $k$ . Indeed, one can observe an up to one order of magnitude difference between both cases, as shown on Fig. 12. Such differences cannot be explained by a 10% uncertainty on  $k$ -values assumed on the Sciamma-O'Brien et al. data. Unfortunately, these differences have not been studied by the different

authors. The only difference between both studies is the nature of the substrate. Sciamma-O'Brien et al. (2012) used a thick optical mirror composed of Pyrex substrate covered with an aluminum and SiO<sub>2</sub> layer (insulating material) while Mahjoub et al. (2012) used a thin silicon substrate (semiconductor material). In this way, the electrical potential of these two substrates is different in the plasma. This should impact the interactions between the plasma and the substrate (in particular the bombardment of negative ions on tholin films). This phenomenon could lead to the synthesis of films with a different chemical composition which impacts the imaginary part ( $k$ ) of tholins. In order to explain the low  $k$ -values measured in the case of Sciamma-O'Brien et al. (2012), we can assume that the nature of the substrate used could induce a lower N incorporation in tholins.



**Figure III. 5 :** Variation of the  $k$ -values at selected wavelengths as a function of deposition pressures. Error bars are from the thickness measurements. (Imanaka et al., 2004)

From 2.5  $\mu\text{m}$  to 25  $\mu\text{m}$  wavelengths, the  $k$ -values of Khare et al. (1984a) are higher than for Imanaka et al. (2012), even for the sample synthesis at the lowest pressure which was close to the pressure used by Khare et al. (1984a). These discrepancies might be due to the different gas flow rate, energy source or tholins contamination.

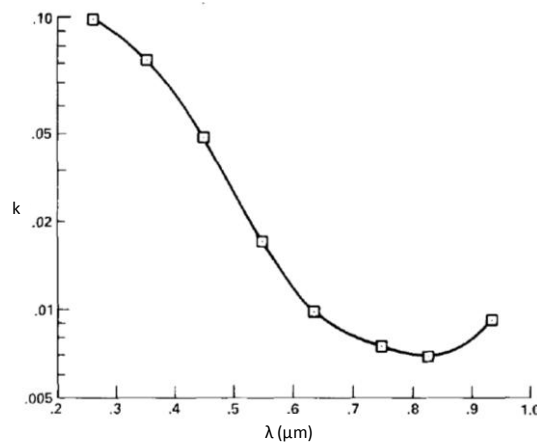
As shown in this part, the results concerning refractive indices of Titan tholins are plentiful. In order to verify/determine the reliability of these results, it is necessary to compare them with observational data and theoretical models. These are detailed in the following section.

#### IV. Constraints on Titan aerosol refractive index from observational data & Theoretical Models

Besides the determination of the refractive index of laboratory analogs, others methods using theoretical models or observational data to constrain the optical properties of Titan's aerosols exist. Nevertheless, theoretical models are also based on laboratory data or/and observational data.



**Rages and Pollack (1980)** have deduced the real ( $n$ ) and imaginary ( $k$ ) part of the refractive index of Titan aerosols from observations of Titan's continuum geometric albedo made by Nelson and Hapke (1978) in the 0.55-0.87  $\mu\text{m}$  spectral range and the measurements of Titan phase variation made by Noland et al. (1974) from 0.25  $\mu\text{m}$  to 1.00  $\mu\text{m}$  wavelengths. The analysis of this data allowed determining a range value concerning the real part ( $n$ ) which is  $1.5 \leq n < 2.0$ . While the imaginary part ( $k$ ) has been derived for  $n = 1.7$  and it decreases by two orders of magnitude from 0.25  $\mu\text{m}$  to 0.65  $\mu\text{m}$  wavelengths and reaches a minimum at 0.80  $\mu\text{m}$  as shown on Figure III. 6.



**Figure III. 6 :** The Imaginary part of the refractive index as a function of wavelengths for  $n = 1.7$  (from Rages and Pollack 1980).

The deduced values from these pre-Voyager observations of the imaginary part ( $k$ ) of the refractive index of Rages and Pollack seem to vary from  $6.5 \times 10^{-2}$  to  $1.0 \times 10^{-1}$ .

Several Voyager observations provided many data on the properties of Titan's aerosols such as their vertical distribution (Rages and Pollack, 1983), the size of particles (Rages et al, 1983) or their structure (West and Smith, 1991). Those Voyager or post-Voyager/PreCassini data are well summarized in the recent review by West et al (2014). Here we will essentially concentrate on some recent publications which use the values of the refractive indices of Titan's aerosols for interpreting observations from the Cassini-Huygens mission dealing with the optical properties of Titan's aerosols in the high stratosphere. This includes the data from the DISR instrument which operated on the Huygens probe and from the VIMS and CIRS instruments on the Cassini orbiter. DISR, the Descent Imager and Spectral Radiometer (e.g. Tomasko et al., 2005, and refs included; West et al., 2014) was composed of a set of different optical subsystems (spectrometers, photometers and cameras) covering the

spectral range from 0.35 to 1.6  $\mu\text{m}$  to measure from a 150 km altitude to the surface of Titan, the brightness of sunlight, looking upward and downward. Such *in situ* measurements of the absorption and scattering of hazes and clouds in Titan's atmosphere provide constraints on the aerosols: their vertical distribution, density and optical properties. In particular, the single scattering albedo derived from the DISR observation is linked to the refractive index of the particles. VIMS (Visual Mapping Spectrometer) is a spectral imager operating in the visible and infrared ranges, from 0.35 to 5.2  $\mu\text{m}$  (Belluci et al., 2009, and refs included). The VIMS data on solar occultation by Titan's atmosphere provide optical depth spectra of the haze which can be retrieved using the particle refractive index. CIRS, the Composite Infra-Red Spectrometer, is a Fourier transform instrument operating in a very large spectral range (10 to 1400  $\text{cm}^{-1}$ ). It can provide infrared spectra of the atmosphere to enable the detection of trace species in the gas or condense phase, but also information on the vertical distribution of atmospheric particles (e.g. Vinatier et al., 2010, and refs. included; West et al., 2014). This gives access to the aerosol extinction coefficient and provides constraints on the index of refraction. It should be emphasized that in many cases, the interpretation of the observation data requires values of refractive indices and modeling. The output of the models can then provide information that allows checking the validity of the input values of the refractive index. For example, the interpretation of single scattering albedo requires values of the real part of the refractive index, and can yield values of the imaginary part.

**Rannou et al. (2010)** have constrained the imaginary part's values and spectral behavior from VIMS and DISR observations from 0.3  $\mu\text{m}$  to 4  $\mu\text{m}$  wavelengths. The authors studied several windows to cover this large spectral range: (i) the 2.8  $\mu\text{m}$  window with the image taken at a 113° phase angle and assuming a conservative  $\text{CH}_3\text{D}/\text{CH}_4$  ratio of  $5 \times 10^{-4}$ , the  $k$ -values have been characterized from 2.76  $\mu\text{m}$  to 2.98  $\mu\text{m}$  wavelengths; (ii) the study of the transmission through the 3.4  $\mu\text{m}$  band observed with the VIMS instrument by using the absorption data of the haze from the solar occultation observation. Then the  $k$ -values were determined from the 3.06  $\mu\text{m}$  to 3.52  $\mu\text{m}$  wavelengths; (iii) between the 0.4 and 1.6  $\mu\text{m}$  wavelengths, the single scattering albedo acquired with the DISR instrument was analyzed and the  $k$ -values have been obtained using a model of scattering by fractal particles.

The k-values have been determined assuming that the real part (n) is that of Khare et al. (1984a).

The deduced values from the Cassini-Huygens observations of the imaginary part (k) of the refractive index of Rannou et al. (2010) seem to vary from  $6.82 \times 10^{-2}$  to  $3.02 \times 10^{-1}$ . As shown in Figure III. 7, between 3 and 4  $\mu\text{m}$ , there is a main peak at 3.4  $\mu\text{m}$  and a probable secondary peak at 3  $\mu\text{m}$  (whose importance would be explained by Belluci et al. (2009) below).

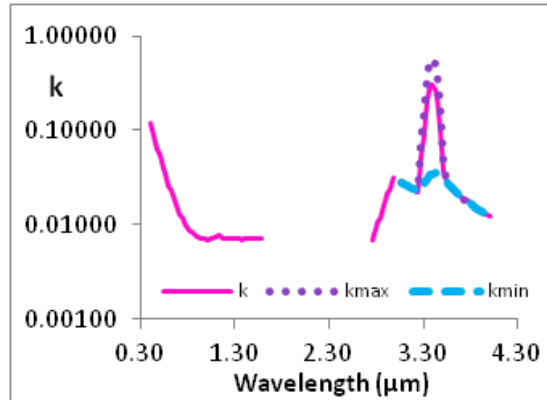


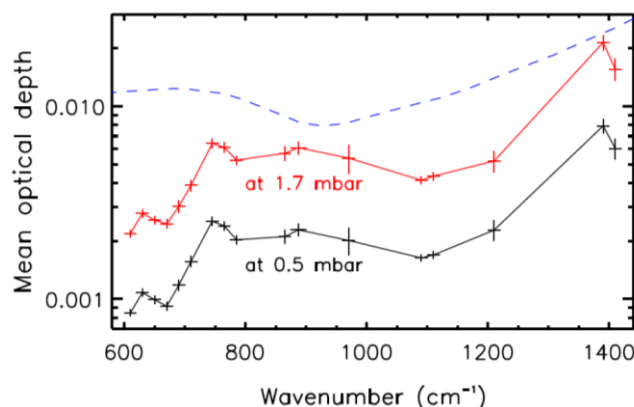
Figure III. 7 : The Imaginary part of the refractive index deduced by Rannou et al. (2010)

If we compare the k-values of Rannou et al. (2010) and Rages and Pollack (1980) on the same spectral region (between 0.25  $\mu\text{m}$  and 1  $\mu\text{m}$ ), it appears that the k-values deduced from the Cassini observations are higher than those retrieved from the pre-Voyager observations. But Rannou et al. (2010) have not been able to explain this difference. On the other hand, Rannou et al. have also shown that the refractive index needs to be constant from the 0.8  $\mu\text{m}$  to 1.6  $\mu\text{m}$  wavelengths to get a better fit with the VIMS data which is not the case of Khare's optical constant.

**Belluci et al. (2009)** have analyzed transmission spectra acquired during a Cassini/VIMS solar occultation by the atmosphere of Titan in the altitude range of 70 to 900 km at the latitude of 71°S. It has been shown that chemical compounds such as methane ( $\text{CH}_4$ ) and carbon monoxide (CO) are present in the atmosphere because their absorption bands (1.7, 2.3 and 3.3  $\mu\text{m}$  for  $\text{CH}_4$  and 4.7  $\mu\text{m}$  for CO) are detected when the sunlight goes through Titan's atmosphere. The main result of this study is the detection of a large opacity source at 3.4  $\mu\text{m}$  for altitudes lower than 480 km which would correspond to C-H vibrations of aliphatic chains. This large absorption band cannot be only explained by the presence of absorbing gases. The proposed explanation is that the additional source of extinction could be induced

by the implication of complex organic particles rich in C-H bonds of aliphatic chains. The authors thus compare those transmission spectra with the optical constant determined by Khare et al. (1984a), and demonstrate that this significant absorption band around  $3.4\ \mu\text{m}$  is missing in Khare's optical constant.

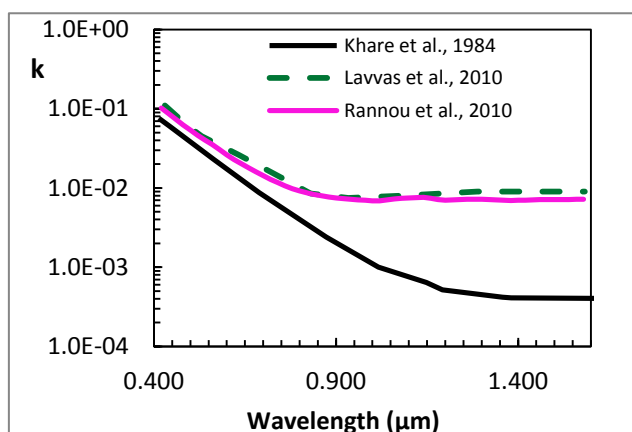
Vinatier et al. (2010) have derived information on haze extinction from an altitude 150 km to 350 km by analyzing the continuum emission of limb spectra acquired by Cassini/CIRS. They show that the aerosol scale height changes with altitude and latitude, but, the spectral dependence with regard to altitude is similar as shown in Figure III. 8 which indicates that aerosols at these two altitudes might display a very comparable chemical composition. Figure III. 8 also shows three mains spectral features centered at  $630\ \text{cm}^{-1}$  (which could be the signature of C-H bending in  $-\text{CH}=\text{CH}-$  or in  $\equiv\text{CH}$ ),  $745\ \text{cm}^{-1}$  (which could be induced by the vibration mode of aromatics) and  $1390\ \text{cm}^{-1}$  (could be due to C-C and C-H stretching vibrations). They also pointed out that the haze optical depth increases by a factor of three from  $600\ \text{cm}^{-1}$  to  $750\ \text{cm}^{-1}$  which is not in agreement with the optical constant of Khare et al. (1984a).



**Figure III. 8 :** The spectral dependence of the aerosol scale height for two altitudes: at 1.7 mbar (red) and 0.5 mbar (black). The blue dashed line represents the extinction cross-section of a fractal aggregate of 3000 monomers using Khare's optical constants. (from Vinatier et al., 2010). The number of monomers has been derived from DISR data (Tomasko et al., 2008)

Lavvas et al. (2010) have derived a refractive index for Titan aerosols from the single scattering albedo above 144 km inferred from the DISR measurements. Indeed, with the phase function which provides constraints on the radius monomers, it is possible to determine the refractive index from the single scattering albedo. First, they compared the retrieved single scattering albedo with the calculated single scattering albedo from Khare's

data and showed that Titan aerosols are more absorbing in the near-infrared spectral range than Khare's analogs. Thus, based on the single scattering albedo observed by DISR, the imaginary part ( $k$ ) of the refractive index of Khare et al. (1984a) has been updated in order to fit with the DISR data. For the real part ( $n$ ), they used those from Khare. The results are presented on Figure III. 9. The values of  $k$  determined by this study are up to one order of magnitude higher than those of Khare et al. The authors note that condensation processes should be taken into account in the low atmosphere. This may explain the difference with Khare et al.'s  $k$  values.

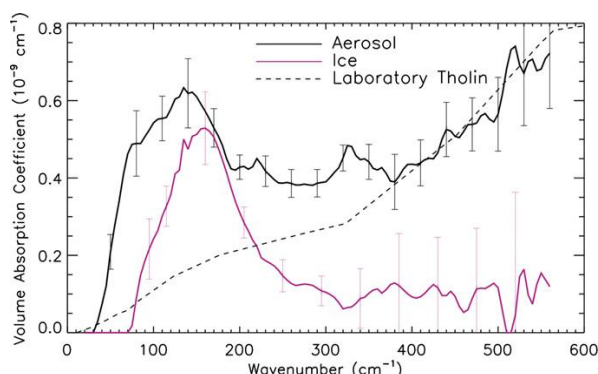


**Figure III. 9 :** The Imaginary part of the refractive index retrieved (green) by Lavvas et al. (2010), (pink) by Rannou et al. (2010) and calculated (black) from Khare et al. (1984).

**De Kok et al. (2007b)** studied the mid and far-infrared ( $10\text{-}1400\text{ cm}^{-1}$ ) limb spectra acquired from CIRS (Cassini) for six latitudes between  $65^{\circ}\text{S}$  and  $85^{\circ}\text{N}$ . The mid-infrared spectral region is rich in information about the chemical functional groups. They identified four broad spectral features and they attributed these features to particles in Titan's stratosphere: (i) dominant features between  $250$  and  $560\text{ cm}^{-1}$ ; (ii) a broad features centered at  $140\text{ cm}^{-1}$  (which could be induced by PAHs or nitrogenated aromatics); (iii) A broad features centered at  $220\text{ cm}^{-1}$  (which could be partially due to propionitrile ice); (iv) a broad feature centered at  $190\text{ cm}^{-1}$ . However, they showed that the optical constants of Khare et al. (1984a) do not display any feature below  $200\text{ cm}^{-1}$  unlike the limb spectra.

A very similar investigation was conducted by **Anderson and Samuelson (2011)** who characterized the vertical distributions and spectral characteristics of aerosols of Titan from the CIRS data for three latitudes between  $58^{\circ}\text{S}$  and  $15^{\circ}\text{N}$ . They showed that the chemical composition of aerosols may not change significantly between  $58^{\circ}\text{S}$  and  $15^{\circ}\text{N}$  and between  $0$  and  $300\text{ km}$ . They identified, as de Kok et al. (2007b), a broad feature centered at  $140\text{ cm}^{-1}$ .

They also indicated that Khare's tholins exhibit an increasing divergence for wavenumbers lower than  $400\text{ cm}^{-1}$  and therefore the broad emission at  $140\text{ cm}^{-1}$  is absent in Khare's et al. optical constant as shown in Figure III. 10.



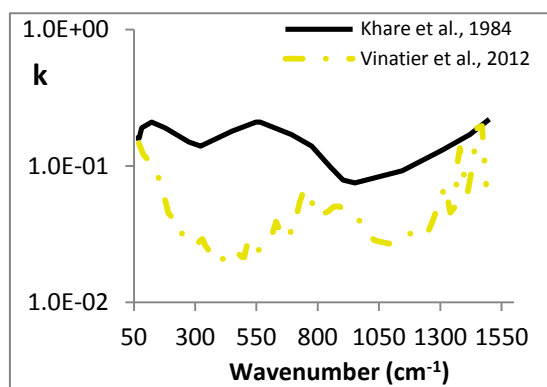
**Figure III. 10 :** Derived spectral variations of absorption coefficients of aerosol (black) by Anderson and Samuelson (2011) and the dashed black curve is derived from the Khare et al. (1984) laboratory measurements

However, as already noted above, one should emphasize that at these low altitudes, the aerosol particles are behaving as condensation nuclei during their sedimentation to the surface, inducing the condensation of low molecular weight stratospheric compounds. The particles are probably covered by these light organics, which impose their spectroscopic signature on the CIRS spectra instead of the macromolecular part of the particle, and masked these condensates.

**Vinatier et al. (2012)** constrained the Titan aerosol refractive indices from the 70 to  $1500\text{ cm}^{-1}$  spectral region (mid and far infrared spectral range) by comparing the spectral dependence of the extinction cross-section deduced from the CIRS observations at an altitude near 190 km with a calculated extinction cross-section for aerosol analogs with physical properties observed *in situ* by the DISR instrument. The calculated extinction cross-section was computed from Khare's optical constants applied on a fractal aggregate of 3000 monomers (Tomasko et al., 2008). The results are presented on Figure III. 11.

The spectral dependence of the imaginary part of Titan's stratospheric aerosols exhibits spectral signatures with maxima at  $630\text{ cm}^{-1}$ ,  $700\text{ cm}^{-1}$  (which could be due to C-H out-of-plane vibrations in  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ),  $750\text{ cm}^{-1}$ ,  $900\text{ cm}^{-1}$  (which could be due to C-H vibrations in alkene functional groups and aromatics),  $1300\text{ cm}^{-1}$  (which could be due to C-N stretching in aromatic amines),  $1380\text{ cm}^{-1}$  (which could be due to symmetrical C-H bending in  $\text{CH}_3$ ) and  $1450\text{ cm}^{-1}$  (which could be due to the asymmetric C-H bending of  $\text{CH}_3$ ). In the 70 to  $1500\text{ cm}^{-1}$

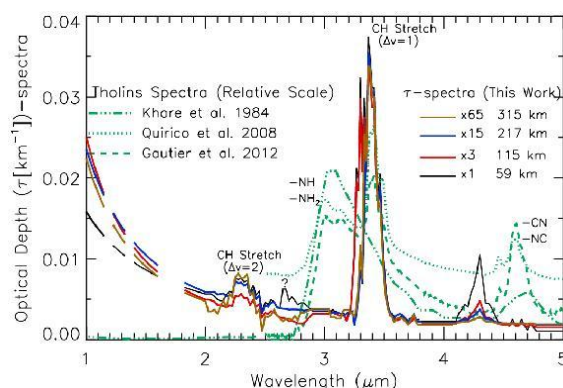
<sup>1</sup> spectral range, it seems that stratospheric aerosols are less absorbent than Khare's tholins in the thermal infrared, but are more absorbent in the near infrared and at visible wavelengths. Around  $400\text{ cm}^{-1}$ , the imaginary part from Khare's et al. (1984a) is about one order of magnitude higher than the derived imaginary part of Titan aerosols. In addition some well-defined spectral features are not present for Khare's tholins. However, again, these observations are carried at an altitude where condensations processes may cover the macromolecular nucleus of the particle with light organics, as mentioned above, and the refractive index of tholins may be no longer applicable.



**Figure III. 11 :** The Imaginary part of the refractive index retrieved (green) and calculated (black) from Khare et al. (1984) by Vinatier et al. (2012)

**Kim and Courtin (2013)** studied the Cassini/VIMS solar occultation data at 1-5  $\mu\text{m}$  in order to retrieve optical-depth spectra at altitudes of 59-502 km. They showed that the haze spectra retrieved is comparable to the laboratory spectra of alkane ices, with three major absorption peaks at 2.3  $\mu\text{m}$ , 3.4  $\mu\text{m}$  and 4.3  $\mu\text{m}$ . However, Maltagliati et al. (2014) attribute it to gaseous ethane in agreement with laboratory  $\text{C}_2\text{H}_6$  cross-section. They explain that the spectra exhibited by Kim and Courtin (2013) do not fully reproduce the alkane ice spectra. The global spectra of the haze are notably different from Khare's tholins as well as Quirico et al. (2008) and Gautier et al (2012) tholins. Indeed, as shown in Figure III. 12, none of these three features are present in the infrared spectra of these three different samples. But these tholins display features which are not apparent in the haze spectra, such as the two significant peaks at 3.0  $\mu\text{m}$  and 4.6  $\mu\text{m}$  (Figure III. 12). This suggests that the corresponding functional groups -NH for 3.0  $\mu\text{m}$  and -CN for 4.6  $\mu\text{m}$  (Gautier et al., 2012) are absent in the Titan haze material despite the fact that they are widely present in all laboratory analogs. In short, the Llavas et al. study (2010) using the DISR data, shows some inconsistency between the  $n$  and  $k$  values of Khare et al. when applied to Titan's haze. De Kok et al.

(2007b), Bellucci et al. (2009), Rannou et al. (2010), Vinatier et al. (2010, 2012), Anderson and Samuelson (2011) and Kim and Courtin (2013) showed that Khare's optical constants might not be representative of Titan's aerosols at several wavelengths in the near and thermal infrared. They showed that Titan aerosols display specific spectral signatures which should be exhibited by Titan tholins as well. However, one should take into consideration that at low altitude (e.g., below 300 km), as mentioned above, the contributing part of the aerosol in the observation is not the tholin-like material. This will be part of the discussion in the next section.



**Figure III. 12 :** Comparison between the derived haze  $\tau$ -spectra (at the selected altitudes of 59, 115, 217, and 315 km and the spectra of tholins. The tholins spectra are adopted from the literature (Gautier et al., 2012; Khare et al., 1984; Quirico et al., 2008).

## V. Comparative discussion

It has been shown that Khare's optical constants do not fully fit Titan's observations at certain wavelengths. This concerns in particular the visible range (Llavas et al., 2010), as well as the near and thermal infrared range (Llavas et al., 2010; Anderson and Samuelson, 2011; Bellucci et al., 2009; de Kok et al., 2007b; Kim and Courtin, 2013; Rannou et al., 2010; Vinatier et al., 2010; Vinatier et al., 2012). Such discrepancies between tholin optical constants and Titan's observation were previously mentioned in the pre-Cassini area. For instance, Toon et al. (1988) and McKay et al. (1989) suggested that optical constants of Khare should be reduced by a factor of 0.5 and for Courtin and Gautier (1995), by a factor of 0.3-0.8. In this section, data deduced from Cassini-Huygens observations will be compared to the optical constants of laboratory tholins.

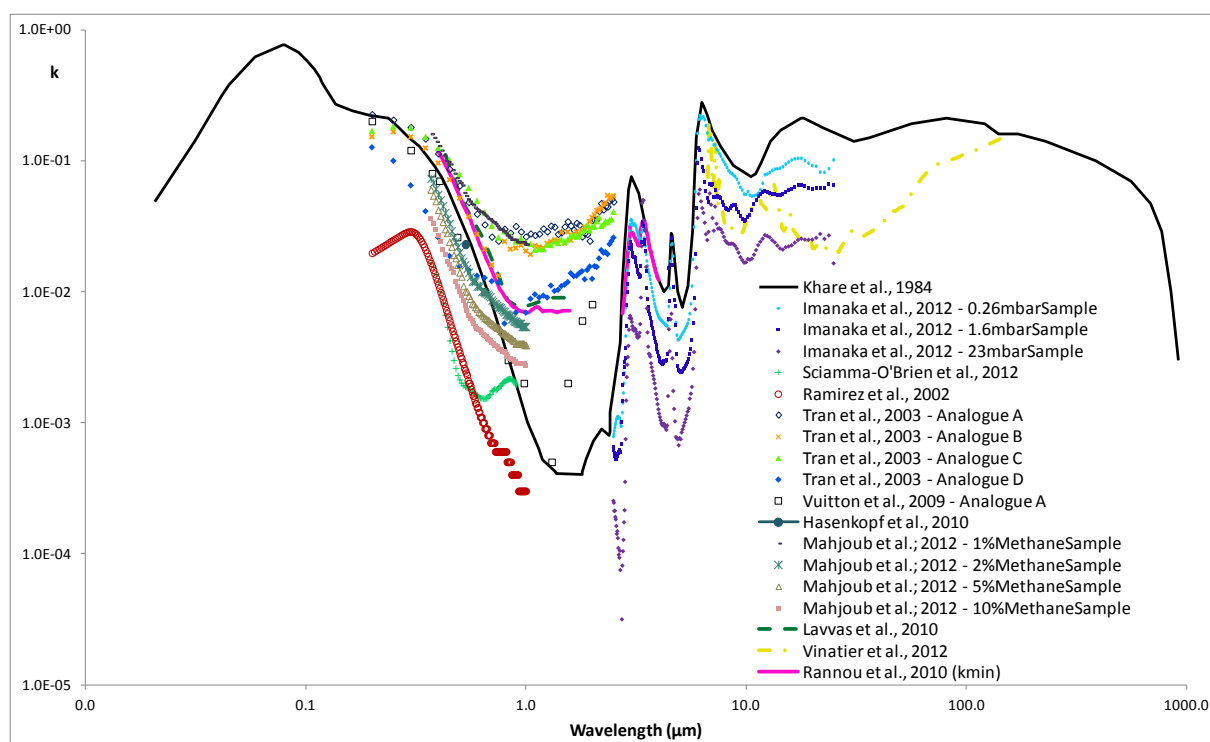
Such a comparison is not easy since the distribution of the aerosols in the atmosphere of Titan is not homogeneous, and their nature (both physical and chemical) may depend on the



altitude. It is thus necessary to more closely correlate the different Titan tholins used to experimentally determine the complex refractive index, with the region in Titan's atmosphere where those tholins are mimicking Titan's aerosols. This problem was already nicely approached in the Khare's et al. pioneer publication (Khare et al., 1984a). They pointed out that their tholins were produced at a total pressure of 0.2 mbar, corresponding to an altitude of about 250 km in Titan's atmosphere, that they estimated to be located "at the top of the main cloud deck", in relatively good agreement with the now available Cassini (see, e.g. West et al., 2014). Most of the laboratory experiments which have been carried out to produce Titan tholins using plasma discharge have been performed within a similar range of pressures (see Tableau III. 1), corresponding to the high stratosphere, close to the main haze layer. Thus, these tholins are analogs of Titan aerosols located in the same part of the atmosphere. However, the electrons used in the laboratory experiment are not available at that altitude, but at a much higher one, in the ionosphere. Thus, one may consider that these plasma tholins are more related, in term of chemical composition, to the high altitude aerosols, of Titan. The problem is similar for the experiments done with UV light as energy source. Although these experiments are carried out at a relatively high pressure (more than 100 mbar, up to almost a 1 bar pressure in most cases) compared to the plasma experiments, they used UV photons which are available at a quite lower total pressure in Titan's atmosphere. Deuterium UV lamp (Hasenkopf et al., 2010) emits photons of 115 nm or higher wavelength. For the most energetic fraction of the lamp emission, this is close to the solar Lyman alpha, which induces photochemical-dissociation mainly in the upper atmosphere (above 500 km) of Titan (Lavvas et al., 2011). The photons emitted by the mercury lamp (with the lowest wavelength of 185 nm) used to produce the tholins studied by Tran et al. (2003b) and Vuitton et al. (2009) are less energetic and may induce photochemical reactions at noticeably lower altitudes. These studies simulate the formation of Titan haze at lower altitudes, under 400 km (Tran et al., 2003b). Thus, as a rough approximation, we will assume that Titan tholins are laboratory analogs of the aerosols of the high stratosphere – upper atmosphere of Titan. Moreover, at these altitudes, we can assume that the condensation of volatiles on the aerosol particles is negligible and that the observed outer layers of the particles are thus made of macromolecular material similar to laboratory tholins.

As indicated in section 2, comparing the results obtained from the ACP experiment on the Huygens probe with the laboratory data on tholins pyrolysis, the cold plasma tholins appears to be the most representative of Titan aerosols (Coll et al., 2013; Nna-Mvondo et al., 2013). Although the ACP collected the aerosols in the low stratosphere and troposphere of Titan, the pyrolysis step of this instrument exclusively analyzed the refractory part of the aerosols, assumed to be similar to the high atmosphere particles. Thus, in a way, the ACP pyrolysis data provide information about higher zones of the atmosphere, and can be related to the CIRS and VIMS data.

Figure III. 13 shows all the results obtained for the imaginary part ( $k$ ) of the refractive index for each class of tholins and derived from modeling and observational data.



**Figure III. 13 :** Optical constants of different kinds of Titan's tholins and derived from modeling and observational data: the imaginary part of the refractive index.

Theoretical/observational data are represented by lines (dotted or not) whereas experimental data are represented by points.

The  $k$ -values from  $0.2 \mu\text{m}$  to  $4 \mu\text{m}$  for Ramirez et al. (2002), Tran et al. (2003b), Sciama O'Brien et al. (2012) exhibit a common spectral behavior; however the absolute values differ by one order of magnitude or more. They present an absorption in the blue-green region below  $0.5 \mu\text{m}$  and become less absorbent and reach a quasi plateau above  $0.5 \mu\text{m}$ . This

behavior is in agreement with the profile of the  $k$ -values derived from the observational data by Rages and Pollack (1980) and Rannou et al. (2010). However, this plateau maybe caused by a measurement error, since it is located in small  $k$ -values regions where the techniques may not be sensitive enough (Vuitton et al., 2009). The  $k$ -values of Khare et al. (1984a) and Vuitton et al. (2009) display a different behavior in this spectral range. For Vuitton et al. (2009) such discrepancy was unexpected since they used tholins of the same origin than those used by Tran et al. (2003b), but it can be explained by the use of different measurement techniques. However the  $k$ -values inferred by Ramirez et al. (2002) and Sciamma O'Brien et al. (2012) are quite smaller. Moreover, as Khare et al. and Vuitton et al.  $k$ -values between 0.8  $\mu\text{m}$  and 1.6  $\mu\text{m}$ , Ramirez et al.  $k$ -values do not reach a plateau contrary to  $k$ -values from Rannou and Rages and Pollack. This deviation can be explained by the different  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  ratio. The experimental  $k$ -values which fit the best with the values derived from modeling of observational data (Rannou et al., 2010) are those from Tran et al. (2003b) and especially analogs B and D. Indeed, from 0.2 to 0.7  $\mu\text{m}$ , analog B (initial gas mixture: 1.8%  $\text{CH}_4$ ) shows the best fit with Rannou's data whereas from 0.7 to 1.5  $\mu\text{m}$ , it is analog D (initial gas mixture: 0%  $\text{CH}_4$ ) that shows the best fit (note that all four analogs are prepared with an initial gas mixture including a small fraction of  $\text{C}_2\text{H}_4$ ). For this reason, Tran's tholins could be the most satisfying material as Titan aerosols analogs in this spectral range. As pointed out in Tableau III. 1, Tran's tholins are synthesized with UV irradiation, so this highlight is not in agreement with the statement from Coll et al. (2013) and Nna-Mvondo et al. (2013). Nevertheless, the  $k$ -values from Mahjoub's tholins (with 2% of methane in the initial gas mixture) fit Rannou's data with a light underestimation. Consequently, it seems that the initial  $\text{N}_2/\text{CH}_4$  ratio should be around 98/2 for synthesized tholins that exhibit refractive indices in agreement with Rannou et al. (2010) data in this spectral range. For that reason, it would be interesting to obtain refractive indices of these tholins for others wavelengths in order to verify if they also fit the observation/modeling data at different spectral ranges.

Only Imanaka et al. (2012) have characterized the optical constant of laboratory analogs in the mid-infrared spectral range. Unlike Khare's optical constant, Imanaka's display a significant absorption band around 3.4  $\mu\text{m}$  in agreement with Bellucci et al. (2009) and Rannou et al. (2010) data derived from observation. However, the intensity of the peak

derived by Rannou cannot be explained by Imanaka's  $k$ -values. Indeed, the highest  $k(3.4\ \mu\text{m})$  from Imanaka's data (purple line [HP sample] on Figure III. 13) is 7-10 times smaller than  $k(3.4\ \mu\text{m})$  derived by Rannou. It is important to note that the lower the pressure, the weaker is this spectral signature. But to explain the low  $k(3.4\ \mu\text{m})$ -value, Imanaka suggested that, assuming that all the assumptions in the Rannou's model are correct, the absorption band at  $3.4\ \mu\text{m}$  is not due to the presence of haze particles. Another explanation was proposed by Imanaka et al. (2012) to explain such a discrepancy. They suggested that some possible wrong assumptions were used in the haze model of Rannou et al. (2010). The first questionable assumption is that the model considers the haze particles as a single component. Indeed, as mentioned above, Imanaka et al. (2012) explained that the broad absorption feature observed at  $3.4\ \mu\text{m}$  cannot be due to a single component. The second questionable assumption concerns the use of Khare's optical constants to derive haze number density profile in Titan's atmosphere. Indeed, if Khare's optical constants are overestimated in the visible spectral range, the haze number density profile could be underestimated causing the overestimation of  $k$  at  $3.4\ \mu\text{m}$ . Tran et al. (2003b) might have obtained a  $k(3.4\ \mu\text{m})$  value only three times lower than the value derived by Rannou, but the uncertainties on  $k$ -values determined by Tran et al. in this spectral range are too high to take these values into account. Vinatier et al. (2010) showed that the haze optical depth increases by a factor of three from  $600\ \text{cm}^{-1}$  to  $750\ \text{cm}^{-1}$  in the MP sample (1.6 mbar) and that the HP sample (23 mbar) exhibits a slight increase of absorption by a factor of 1.5 from  $600\ \text{cm}^{-1}$  to  $800\ \text{cm}^{-1}$  ( $16.7\ \mu\text{m}$  to  $12.5\ \mu\text{m}$ ). They then proposed that these analogs could partially explain this absorption band. The spectral dependence of the  $k$ -values of Imanaka et al. (2012) tholins display an absorption increasing between  $1000\ \text{cm}^{-1}$  and  $1500\ \text{cm}^{-1}$  ( $10\ \mu\text{m}$  to  $6.7\ \mu\text{m}$ ) with a maximum at  $1380\ \text{cm}^{-1}$  ( $7.2\ \mu\text{m}$ ) and at  $1460\ \text{cm}^{-1}$  ( $6.8\ \mu\text{m}$ ) which is in agreement with Vinatier et al. (2012). However, in the Imanaka et al. work, the MP sample (1.6 mbar) exhibits the closest  $k$ -values of Vinatier et al. (2012) whereas the  $k$ -values of the LP sample (0.26 mbar) are globally overestimated and those from the HP sample (23 mbar) are underestimated. Imanaka's optical constant might satisfy requirements from the last studies cited before. Nevertheless, the Imanaka et al. (2012) tholins display absorption peaks at  $3.0\ \mu\text{m}$  and  $4.6\ \mu\text{m}$  (as Khare et al.) which are not apparent in haze material between 59 and 502 km and is not in agreement with Kim and Courtin (2013). Furthermore, Imanaka's tholins do not exhibit the  $4.3\ \mu\text{m}$  feature contrary to haze material

(Kim and Courtin, 2013). In short, Imanaka's k-values display several characteristic spectral features retrieved from observational data on Titan aerosols. However, the global trend is that those k-values are significantly different from the k-values derived from observational data by Rannou et al. (2010) and Kim and Courtin (2013). This is why it would be very interesting to obtain data on Tran's and Mahjoub's samples in this spectral range in order to determine if they also give fitted optical constants in the near and mid-infrared spectral range.

Besides Khare et al.'s (1984a) experimental study, there is no data concerning the behavior of laboratory analogs for wavelengths longer than 25  $\mu\text{m}$  in order to verify the presence of the features identified by De Kok et al. (2007b) and Anderson and Samuelson (2011). The Khare et al. data do not display those features and Gautier et al. (2012) only gives absorbance but no refractive indices. However the latter provide a new set of data in the mid/far infrared, complementing the studies done by Sciamma-O'Brien et al. (2012) and Mahjoub et al. (2012) on the same kind of tholins produced by the PAMPRE experiment. The analyses of their tholins do not show the broad features centered at  $140\text{ cm}^{-1}$  identified by De Kok et al. (2007b). De Kok et al. have also identified broad features at  $190\text{ cm}^{-1}$  and  $220\text{ cm}^{-1}$  which are not present in Gautier's results. However two absorption bands are present in both the CIRS and the tholins spectra:  $325$  and  $513\text{ cm}^{-1}$ . But those broad features were attributed to noise in the CIRS spectra (Anderson & Samuelson, 2011). Additional measurements on different tholins are necessary to confirm the presence of those two signatures

## **VI. Conclusions**

In short, the visible – near infrared spectral region has been widely studied with laboratory analogs but it seems that it is the tholins synthesized by Tran et al. (2003b) and Majhoub et al. (2012) are the best representatives of Titan aerosols with regard to their refractive indices in this spectral region. However, it must be pointed out that the experimental conditions used to produce the corresponding tholins are very different in terms of energy source (UV light vs plasma discharge) and pressure (933-133 mbar vs 0.9 mbar).

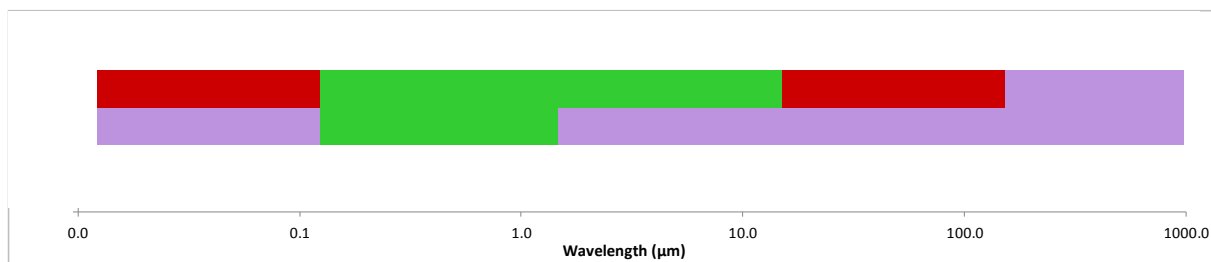
The mid-infrared spectral range has been studied only by Imanaka et al. (2012) and broached by Tran et al. (2003b). This spectral range should be studied with tholins synthesized under different conditions in order to compare the results and to confirm (or not) the absence of the features in Titan tholins displayed by Kim and Courtin (2013). But in particular, it would be very interesting to investigate on Mahjoub et al. (2012) tholins (synthesized with 2% of methane in the initial gas mixture) and analog B of Tran et al. (2003b) in this spectral range in order to verify if those tholins are representative of Titan aerosols in a large spectral range and also get more data to point out the common behavior and the discrepancies.

For spectral region of wavelengths smaller than 0.20  $\mu\text{m}$  or higher than 25  $\mu\text{m}$ , only the data from Khare et al. (1984a) are available. Therefore it would be useful to obtain more laboratory data in this spectral region, especially with photochemically produced tholins, similar to the sample used by Tran et al. (2003b), and tholins produced by cold plasma similar to the sample used by Mahjoub et al. (2012) and Imanaka et al. (2012) since their refractive indices are in agreement with observational and theoretical data in other spectral regions.

And finally, there are only three studies that present refractive indices from observational/modeling data (Lavvas et al., 2010; Rannou et al., 2010; Vinatier et al., 2012) and these three studies do not exhibit  $k$ -values for the same spectral range. As shown in Figure III. 14 in purple, it is essential to obtain more constraints on refractive indices in these spectral ranges (i.e. from soft X-ray to near UV and from mid-infrared to microwave).

Obviously, it is not easy to obtain such measurements. This is particularly true in the case of photochemically synthesized tholins, since their yield of production is very low and requires a very long photolysis to get enough samples. This is especially true for the measurements done with pellets, which require a larger amount of samples than those done with films deposited on transparent material. The other aspect which must also to be taken into account more systematically is the potential air contamination of the sample, not only during the recovery phase of the tholins, but also during the optical measurements. The

future experimental studies of the refractive indices of Titan tholins will have to avoid such contamination for each step of the experiments.



**Figure III. 14 :** Recap figure on the comparison between the refractive index determined experimentally and derived from modeling/observations. If laboratory data fit the modeling/observational data, it is represented in green, if not, it is represented in red. And if laboratory or modeling/observational data are missing or if only the laboratory data is available, it is represented in purple. When two row display different colors: (i) if green/purple: it means there are experimental data which partially match the modeling/observational data, requiring more experimental data. (ii) if red/purple: the only experimental date available is Khare's and it does not fit the modeling/observational data and more experimental data are needed.

### Acknowledgements

This work was supported by the French Space Agency (CNES). Many thanks also to Bernard Frouin for his help in the preparation of this manuscript.

### III. 3. Matrice de diffusion

Dans le cadre de l'étude des propriétés optiques des aérosols de Titan, le deuxième paramètre abordé durant ce travail de thèse est la détermination d'une matrice de diffusion. En effet, comme cela a été montré précédemment à l'aide d'un travail critique, de nombreuses lacunes restent à combler concernant les indices de réfraction. De plus, bien que les constantes optiques mesurées par Khare et al. (1984) ne soient pas totalement représentatives de celles observées pour les aérosols de Titan, celles-ci sont pourtant à ce jour majoritairement utilisées dans les modèles qui permettent de caractériser plusieurs paramètres optiques concernant les aérosols de Titan. Parmi ces derniers, la matrice de diffusion a seulement été déterminée théoriquement via des modèles utilisant comme données d'entrée, les indices de réfraction mesurés par Khare et al. (1984) (par exemple (Skorov et al. (2008))). C'est pourquoi, afin de contourner ce problème, et donc par le fait, ne pas avoir à utiliser les données de Khare et al. (1984), nous avons choisi de réaliser des mesures expérimentales directes d'une matrice de diffusion sur des tholins de Titan. En conséquence, ce type d'expérience est effectué pour la première fois en laboratoire sur des tholins de Titan.

Pourquoi déterminer une matrice de diffusion ?

Quand le rayonnement solaire, que ce soit un faisceau monochromatique ou un faisceau polychromatique, rencontre une particule, la propagation de la lumière est perturbée. En effet, une particule va alors diffuser la lumière dans toutes les directions. Cependant, selon les propriétés de la particule (telles que sa forme, sa taille, son indice de réfraction complexe) et la longueur d'onde étudiée, certaines directions sont privilégiées. Les paramètres comme l'intensité ou l'état de polarisation d'un faisceau peuvent être décrits par un vecteur colonne  $S = (I, Q, U, V)$  qui est nommé vecteur de Stokes, où l'on a :

- I qui décrit l'intensité lumineuse
- Q et U qui décrivent la polarisation linéaire
- V qui décrit la polarisation circulaire

Ce paramètre de Stokes  $S$  est proportionnel à l'intensité totale du faisceau.



Or si la lumière est diffusée par un ensemble de particules orientées au hasard, le vecteur de stokes du faisceau incident et du faisceau diffusé sont liés par une matrice de diffusion 4x4 pour chaque angle de diffusion (équation III.1).

$$\varphi_{\text{det}}(\lambda, \theta) = \frac{\lambda^2}{4\pi^2 D^2} \begin{pmatrix} F_{11} & F_{12} & F_{13} & F_{14} \\ F_{12} & F_{22} & F_{23} & F_{24} \\ -F_{13} & -F_{23} & F_{33} & F_{34} \\ F_{14} & F_{24} & -F_{34} & F_{44} \end{pmatrix} \varphi_0(\lambda, \theta) \quad (\text{III.1})$$

Avec :

- $\varphi_{\text{det}}(\lambda, \theta)$  = les caractéristiques du rayonnement après avoir été diffusé par les particules considérées.
- $\varphi_0(\lambda, \theta)$  = les caractéristiques du rayonnement incident (initial)
- $D$  = distance entre les particules et l'observateur.
- $\lambda$  = longueur d'onde du faisceau monochromatique utilisé.

Et

$$\varphi_i(\lambda, \theta) = \begin{pmatrix} I_i \\ Q_i \\ U_i \\ V_i \end{pmatrix} = \mathbf{S} = \text{vecteur de stokes} \quad (\text{III.2})$$

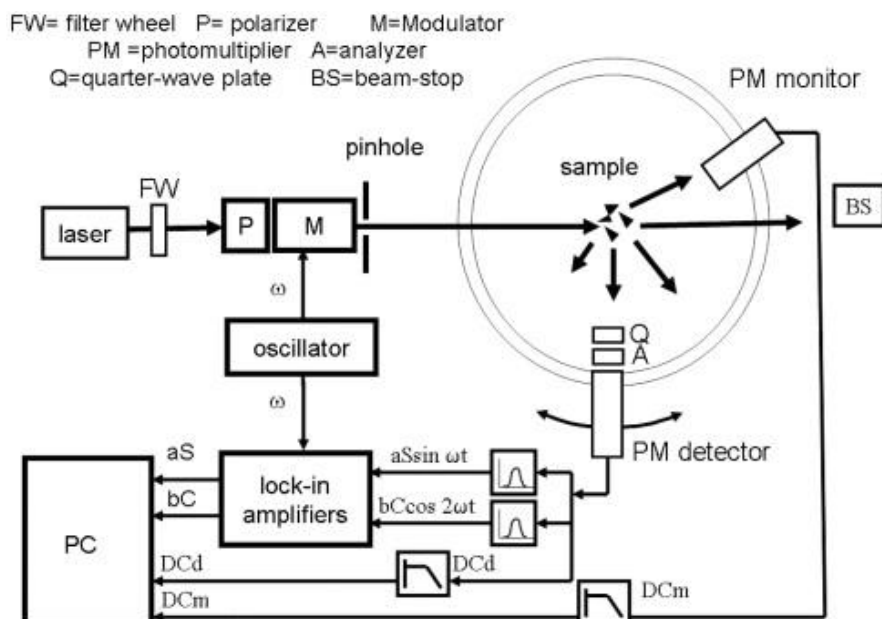
Les éléments  $F_{ij}$  de la matrice dépendent de l'angle de diffusion et ils contiennent des informations sur les paramètres suivants : la taille, la forme, l'indice de réfraction, la composition chimique des particules à l'origine de la diffusion.

De ce fait, en connaissant la matrice de diffusion et en mesurant le rayonnement reçu (c'est-à-dire celui qui a été « perturbé » par les particules), il est alors possible de retrouver les caractéristiques (l'intensité et l'état de polarisation) du rayonnement incident initial.

### III. 3. 1. Description du dispositif expérimental

L'Institut d'Astrophysique d'Andalousie (IAA) a développé un dispositif expérimental qui mesure la matrice de diffusion complète pour une gamme d'angle de diffusion allant de 3 à

177 degrés (Muñoz et al. (2010)) en s'inspirant d'un instrument similaire développé par Hunt and Huffman (1973).



**Figure III. 15** : Dispositif expérimental l'appareil développé par l'Institut d'Astrophysique d'Andalousie.

*Crédit : Munoz et al. (2010)*

Comme le montre la Figure III. 15, le principe est d'envoyer un faisceau monochromatique incident à partir d'une onde continue polarisée linéairement via un laser à l'argon-krypton en direction de l'échantillon de particules. Avant d'arriver à l'échantillon, le faisceau passe à travers un polariseur (P) incliné avec un angle  $\gamma_P$  et un modulateur (M) orienté lui aussi avec un angle spécifique  $\gamma_M$ . Selon l'angle d'inclinaison du polariseur, du modulateur, de la lame quart d'onde et/ou de l'analyseur, tel ou tel élément de la matrice est mesuré (voir Tableau III. 3). Cinq lasers sont disponibles pour cet instrument permettant de travailler à différentes longueurs d'onde  $\lambda$  : 483, 488, 520, 568 ou 647nm.

Configuration	$\gamma_P$ (deg)	$\gamma_M$ (deg)	$\gamma_Q$ (deg)	$\gamma_A$ (deg)	DC( $\theta$ )	S( $\theta$ )	C( $\theta$ )
1	90	-45	-	-	$F_{11}$	$F_{14}$	$-F_{12}$
2	90	-45	-	0	$F_{11}+F_{21}$	$F_{14}+F_{24}$	$-F_{12}-F_{22}$
3	90	-45	-	45	$F_{11}+F_{31}$	$F_{14}+F_{34}$	$-F_{12}-F_{32}$
4	90	-45	0	45	$F_{11}+F_{41}$	$F_{14}+F_{44}$	$-F_{12}-F_{42}$
5	45	0	-	-	$F_{11}$	$-F_{14}$	$F_{13}$
6	45	0	-	0	$F_{11}+F_{21}$	$-F_{14}-F_{24}$	$F_{13}+F_{23}$
7	45	0	-	45	$F_{11}+F_{31}$	$-F_{14}-F_{34}$	$F_{13}+F_{33}$
8	45	0	0	45	$F_{11}+F_{41}$	$-F_{14}-F_{44}$	$F_{13}+F_{43}$

**Tableau III. 3** : les différentes configurations appliquées concernant l'orientation du polariseur P, le modulateur M, la lame quart d'onde Q et l'analyseur A utilisées pendant les analyses permettant les mesures de tel ou tel paramètre  $F_{ij}$  de la matrice de diffusion 4x4.

*Crédit : Adapté de Munoz et al. (2010)*

La lumière modulée est alors diffusée par les aérosols orientés aléatoirement. Ces aérosols sont soit localisés dans un « jet stream » et générés par un générateur d'aérosols, soit contenus dans un porte échantillon (ces deux modes d'échantillonnages sont décrits dans la section III. 3. 1. 1 et III. 3. 1. 2). Il est possible de vérifier que l'ensemble des particules au sein de l'échantillon sont effectivement orientées au hasard grâce à l'élément  $F_{14}$  de la matrice.

Le faisceau diffusé par l'échantillon passe à travers une lame quart d'onde (Q) orientée avec un angle  $\gamma_Q$  et un analyseur (A) orienté avec un angle  $\gamma_A$  puis il est détecté grâce à un tube photomultiplicateur (PM detector). Le détecteur (un tube photomultiplicateur) et le moniteur (un autre tube photomultiplicateur (PM monitor)) sont montés sur un rail. La distance entre le détecteur et l'échantillon peut être ajustée selon l'efficacité de l'échantillon à diffuser la lumière ce qui permet de réaliser des mesures à de très petits et très grands angles de diffusion. Le détecteur est motorisé, lui permettant ainsi de tourner au tour de l'échantillon et donc de recevoir la majorité des directions où la lumière est diffusée en couvrant un angle de diffusion de 3 à 177 degrés. Cet angle de diffusion  $\theta$  est l'angle entre la direction du faisceau incident et l'une des directions de diffusion. En revanche, le moniteur est localisé à une position fixée pendant toutes les mesures. Il est utilisé afin de corriger les fluctuations qui peuvent avoir lieu dans le flux de particules.

La fraction non diffusée du faisceau incident est absorbée par un piège à faisceau (beam-stop (BS)).

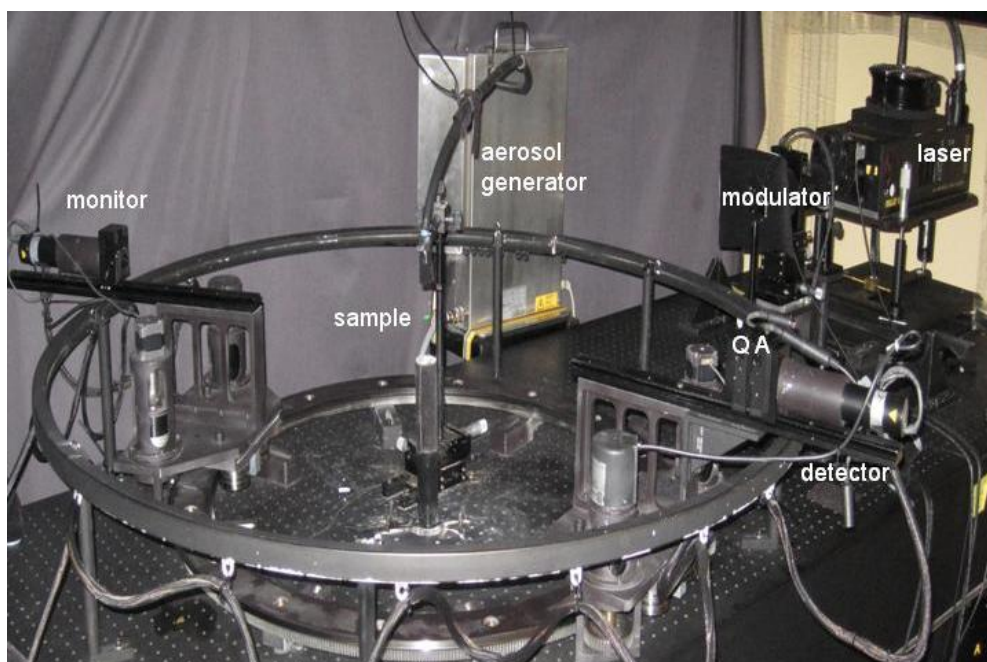


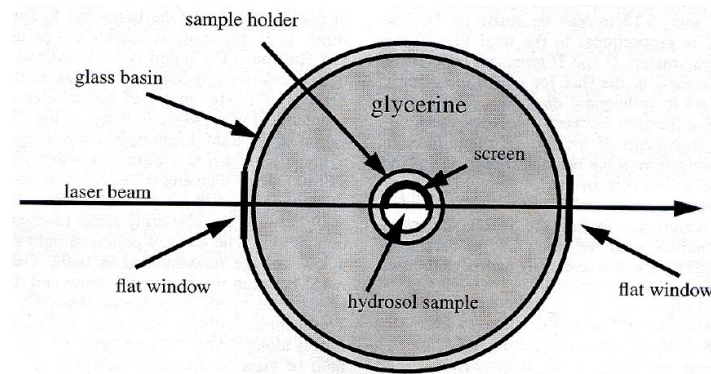
Figure III. 16 : Photo de l'instrument développé par l'Institut d'Astronomie d'Andalousie (IAA)

### III. 3. 1. 1. Le porte échantillon

En 1998, Volten et al. ont mis en place un porte échantillon afin de pouvoir mesurer la matrice de diffusion d'hydrosols avec l'expérience développé à l'IAA.

L'échantillon est placé dans une cuvette de forme cylindrique en verre (pyrex).

La grande différence entre l'indice de réfraction de l'air ( $n=1$ ) et du verre ( $n=1.5$ ) cause une forte réflexion du rayonnement incident. Pour s'affranchir de l'influence des réflexions indésirables, la cuvette est déposée au centre d'un bassin cylindrique en verre (pyrex) rempli de glycérine ayant le même indice de réfraction que le verre ( $n=1.5$ ). Par conséquent, les fortes réflexions ont lieu « loin » de la diffusion de l'échantillon.



**Figure III. 17** : schéma du dispositif du porte échantillon : la cuvette  
Crédit : Volten et al. (1998)

En effet, la lumière est réfléchiée si elle traverse deux milieux ayant un indice de réfraction différent. Si les deux milieux présentent le même indice de réfraction, elle les traversera en ne provoquant aucun effet.

Le nombre de réflexions est dépendant de l'angle du rayonnement incident par rapport au milieu. Par exemple, si le rayonnement incident est perpendiculaire, alors le coefficient de réflexion est donné par l'équation (III.3).

$$R = \left( \frac{n_1 - n_2}{n_1 + n_2} \right)^2 \quad (\text{III.3})$$

Ainsi, les réflexions se font à l'intersection entre l'air et le verre. Mais entre le verre et le bassin rempli de glycérine, les réflexions sont négligeables. De ce fait, les fortes réflexions

dues au passage d'un milieu à un autre ayant deux indices de réfraction différents se font relativement loin de l'échantillon.

De plus, afin d'éviter que ces réflexions n'atteignent le détecteur, le bassin possède une fenêtre d'entrée et de sortie plate. Un écran semi-cylindrique en feuille de laiton noirci est également placé à l'intérieur de la cuvette qui retire en partie des réflexions du champ de vision du détecteur. Et enfin, le verre pyrex et la glycérine n'ont aucune influence sur l'état de polarisation de la lumière passante. Ainsi ce dispositif ne perturbe pas les mesures.

De plus, il a été montré qu'en utilisant le dispositif expérimental, la forme externe des aérosols ne semble pas modifier (du moins de façon notable) la matrice de diffusion obtenue (Volten et al. (1998)).

Il ne faut pas oublier que le paramètre important sur lequel repose ces mesures de matrice de diffusion est l'orientation aléatoire dans l'espace des particules responsables de la diffusion du rayonnement incident. Ainsi, il était nécessaire de mettre en suspension les tholins dans une solution liquide à l'aide d'un agitateur magnétique. Cependant cette solution liquide devait répondre à trois critères majeurs :

- Les tholins ne doivent présenter aucune réactivité avec cette solution afin de ne pas altérer leur composition chimique et donc leurs propriétés de diffusion.
- Les tholins ne doivent en aucun cas se solubiliser dans cette solution afin de ne pas modifier leurs propriétés physiques et donc leurs propriétés de diffusion.
- Cette solution ne doit pas induire de réflexions indésirables lors du passage du faisceau monochromatique. Elle doit donc présenter un indice de réfraction proche de celle du pyrex et de la glycérine ( $n=1.5$ ).

Des études ont montré que les tholins ne sont pas solubles dans des solutions d'hydrocarbures (Coll et al. (1999), McKay (1996)).

Le choix s'est alors porté sur l'hexane qui présente un indice de réfraction de 1.4, proche de celui du verre et de la glycérine, n'entraînant donc pas de perturbations des mesures de diffusion.

Avec ce système, la quantité nécessaire de tholins était relativement faible ainsi une seule séance de synthèse suffit à fournir la masse requise pour ces mesures.

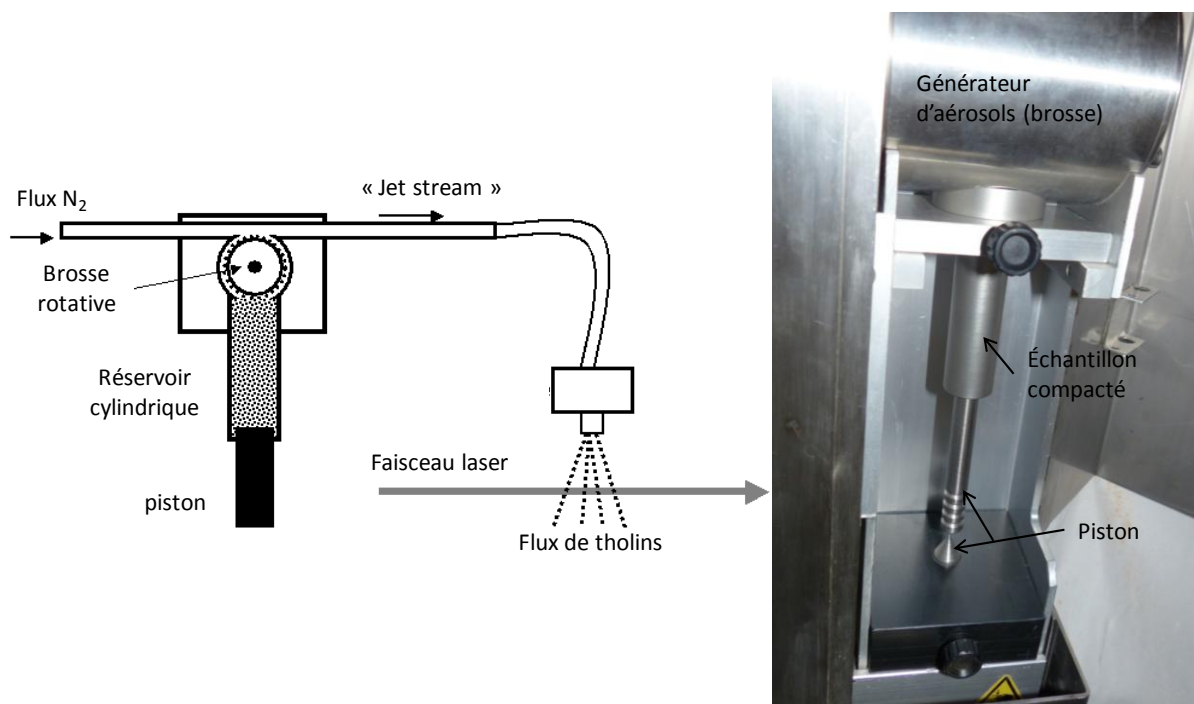
Néanmoins, après plusieurs tests réalisés sur les tholins, il s'est avéré que la présence de la cuvette induisait trop de réflexions indésirables apportant ainsi beaucoup de bruit dans les mesures, principalement aux petits et grands angles de diffusions  $\theta$ . En conséquence, les mesures étaient correctes et fiables seulement sur une très petite gamme d'angles de diffusion, les autres mesures étant trop « bruitées ».

C'est pourquoi les mesures de différents éléments de la matrice de diffusion ont finalement été effectuées en utilisant le générateur d'aérosols (système « jet stream »).

### III. 3. 1. 2. Le système « jet stream »

Le système « jet stream » est préféré au porte échantillon car ce dernier n'implique pas de récipient afin de contenir l'échantillon dans l'axe du faisceau incident. Ceci représente un très grand avantage puisque d'une part il n'y a aucun obstacle entre l'échantillon et le détecteur, et d'autre part, ce système n'induit pas de réflexions indésirables qui pourraient diminuer la précision des mesures.

La Figure III. 18 montre une illustration détaillée du système « jet stream ».



**Figure III. 18 :** Schéma (gauche) et photo (droite) du système permettant la génération d'un flux d'aérosols

Ce système nécessite une préparation de l'échantillon. Ainsi les tholins sont d'abord homogénéisés à l'aide d'un mortier afin de casser les agglomérats afin d'obtenir une poudre. Ensuite, ces tholins pulvérisés sont introduits dans réservoir cylindrique en inox ayant un diamètre de 10 mm. Ce réservoir présente une partie coulissante qui sous l'effet d'un piston va faire remonter les tholins jusqu'à une brosse rotative. Afin de s'assurer qu'une quantité constante arrive à la brosse, les tholins sont compactés lors de leur introduction dans un réservoir cylindrique. Une fois les tholins arrivés à la brosse rotative, ces derniers sont remis en suspension puis ils sont entraînés grâce un flux gazeux d'azote moléculaire dans l'axe du faisceau incident où ils s'y retrouvent orientés de façon aléatoire.

En ce qui concerne nos expériences, la principale difficulté réside dans la nécessité de disposer d'une quantité de tholins suffisante afin d'obtenir un flux constant de particules pendant les différentes mesures. Or, puisque les tholins sont très électrostatiques, une partie des tholins est perdue sur la brosse qui sert à générer le « jet stream » ainsi que dans le conduit qui permet d'amener les aérosols dans l'axe du faisceau incident. Plusieurs grammes de tholins sont alors nécessaires pour mener à bien les mesures de différents paramètres de la matrice 4x4. Or rappelons que lors d'une session de synthèse à température ambiante (3-4 jours en continu), seuls quelques centaines de milligrammes de tholins sont produits tandis que pour des synthèses réalisées à basse température, seule une centaine de milligrammes de tholins est synthétisée. Ce procédé nécessite donc plusieurs grandes campagnes de production de tholins.

En conséquence, pour cette étude préliminaire concernant la mesure d'une matrice de diffusion pour des tholins de Titan, seuls des tholins synthétisés à température ambiante ont été utilisés.

De plus, au vu de la quantité de tholins disponible, les mesures ont été réalisées dans des conditions de diffusion simple. En effet, il a été montré qu'avec ce dispositif expérimental, la vitesse du flux de tholins arrivant dans l'axe du faisceau incident doit être beaucoup plus importante que celle utilisée lors de nos mesures pour engendrer des effets de diffusion multiple (Munoz et al. (2012)). Toutefois, les mesures réalisées dans des conditions de diffusion simple sont plus utiles que celles obtenues dans des conditions de diffusion multiple. En effet, il est possible de déduire plus directement des informations concernant la

taille et la forme des particules à partir de données obtenues en condition de diffusion simple. En outre, il est possible d'obtenir la matrice de diffusion dans des conditions de diffusion multiple à partir des données obtenues en conditions de diffusion simple grâce à des modèles théoriques. Or l'inverse n'est pas possible.

### III. 3. 2. Validation du dispositif sur des gouttes d'eau

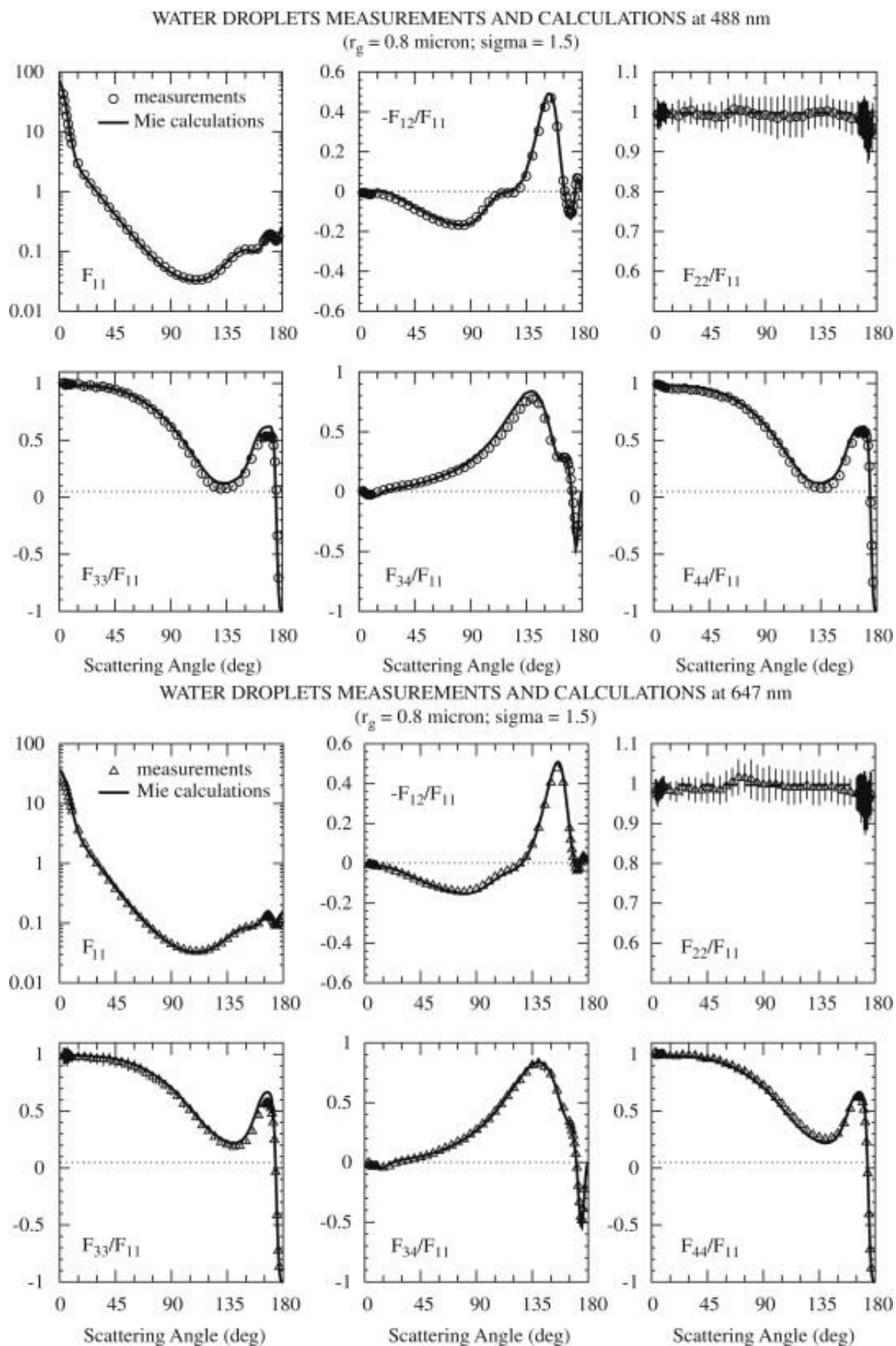
Une campagne expérimentale, antérieure à ces travaux, a été menée sur des molécules d'eau (dont la morphologie et la diffusion sont bien documentées) permettant de valider ce dispositif expérimental (Muñoz et al. (2010)). En effet, les mesures réalisées sur ces gouttes d'eau ont par la suite été comparées aux résultats obtenus via des calculs théoriques impliquant la loi de Lorenz-Mie pour une distribution homogène de particules sphériques.

La Figure III. 19 montrent différents éléments  $F_{ij}$  de la matrice de diffusion mesurés et calculés en fonction de l'angle de diffusion  $\theta$  à 488 nm et 647 nm, les deux longueurs d'onde utilisées lors des mesures réalisées sur les tholins, sur une échelle logarithmique. Ces différents éléments  $F_{ij}$  de la matrice de diffusion analysés sont :  $F_{11}$ ,  $F_{12}/F_{11}$ ,  $F_{22}/F_{11}$ ,  $F_{33}/F_{11}$ ,  $F_{34}/F_{11}$  et  $F_{44}/F_{11}$ . Les autres éléments étant égal à zéro, ils ne sont pas représentés.

On peut alors observer que les mesures sur des gouttes d'eau montrent une excellente corrélation avec les calculs de Lorenz-Mie sur l'ensemble de la gamme d'angles de diffusion  $\theta$  à la fois à 488 nm mais aussi à 647 nm. Les légères déviations observées peuvent être dues à une différence au niveau de la distribution granulométrique et à la forme non parfaitement sphériques des gouttes d'eau générées par le nébulisateur lors des mesures expérimentales (Munoz et al. (2012)).

Néanmoins, les données expérimentales exposent le comportement typique d'une distribution homogène de particules sphériques puisque le rapport  $F_{22}/F_{11}$  est égal à 1 pour chaque angle de diffusion.

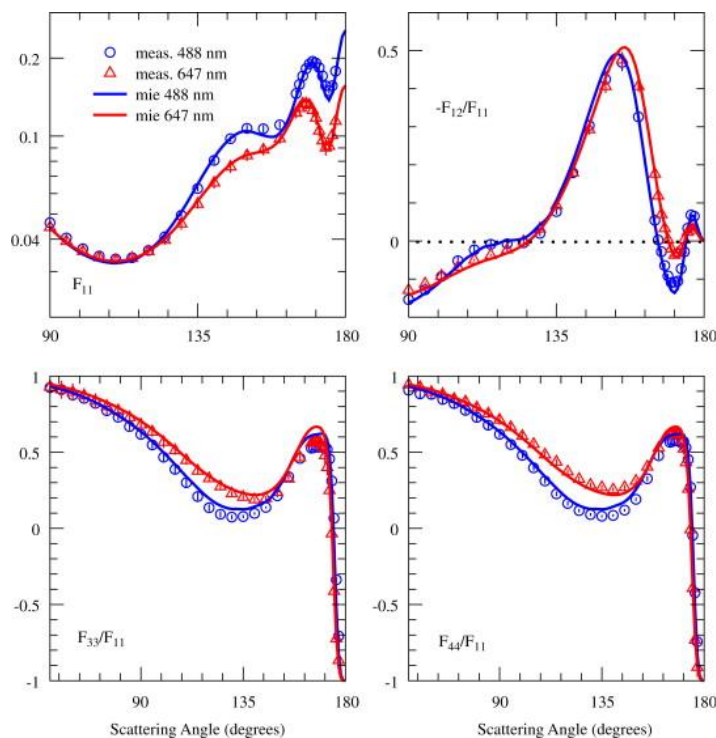




**Figure III. 19 :** Comparaison des mesures expérimentales de différents éléments de la matrice de diffusion (points) avec les résultats des calculs de Lorenz-Mie (lignes) à 488 nm (haut) et 647 nm (bas).

Crédit : Munoz et al. (2010).

Toutefois, si l'on regarde de près ces données aux plus grands angles de diffusion  $\theta$  où se détachent les figures spectrales mineures (voir Figure III. 20), on peut voir que ces figures sont très bien reproduites par les calculs de Lorenz-Mie. Par exemple, les fonctions de phase données par  $F_{11}$  montrent un petit pic à  $168^\circ$  à 647 nm et à  $170^\circ$  à 488 nm.



**Figure III. 20 :** Zoom des éléments  $F_{11}$ ,  $F_{12}/F_{11}$ ,  $F_{33}/F_{11}$  et  $F_{44}/F_{11}$  aux longueurs d'ondes 488 nm (bleu) et 647 nm (rouge) mesurés et calculés dans la Figure III. 19

Crédit : Munoz et al. (2010).

Ce dispositif expérimental fournit donc des mesures fiables de matrice de diffusion, il a donc été utilisé pour les mesures de différents éléments  $F_{ij}$  de la matrice de diffusion dans le bleu (488 nm) et dans le rouge (647 nm).

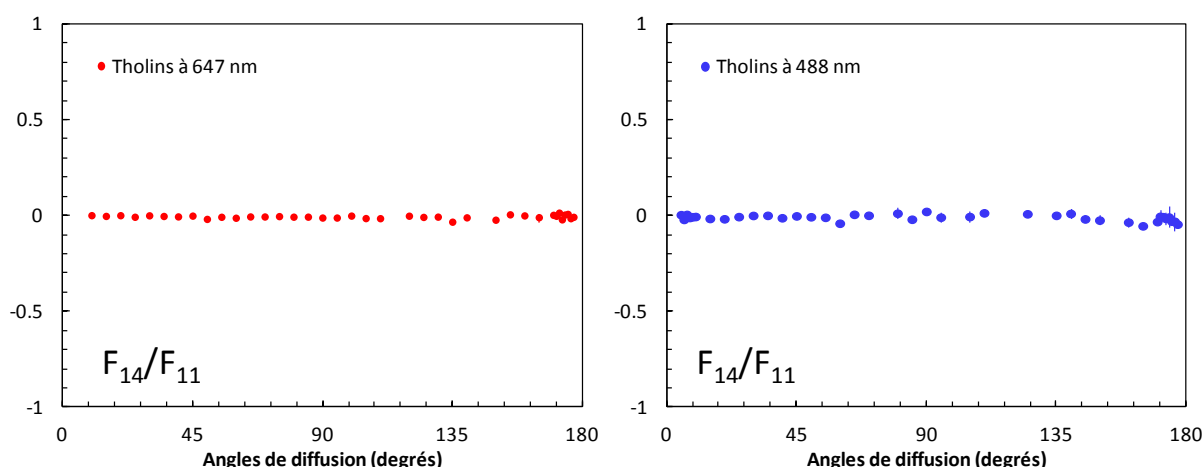
### III. 3. 3. Résultats & Discussion

Des analyses sur des tholins « propres » (c'est-à-dire des tholins synthétisés avec le nouveau dispositif PLASMA permettant leur synthèse sans oxygène), issus de plusieurs campagnes successives de synthèse avec le nouveau dispositif PLASMA, ont été réalisées à deux longueurs d'onde (à 488 nm et 687 nm) en utilisant la première configuration détaillée dans le Tableau III. 3. Ainsi trois paramètres  $F_{ij}$  de la matrice ont pu être mesurés en fonction des angles de diffusion, à savoir  $F_{11}$ ,  $-F_{12}/F_{11}$  et  $F_{14}/F_{11}$ . Tous les éléments de la matrice sont

normalisés par rapport à l'élément  $F_{11}$  puisque ce dernier représente le flux total de la lumière diffusée par les tholins pour chaque direction.

### III. 3. 3. 1. Résultats

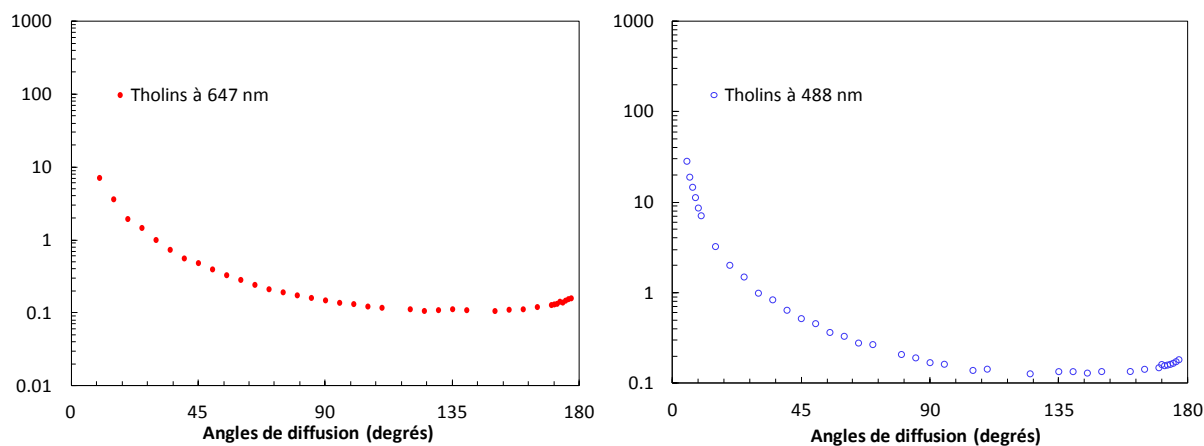
La Figure III. 21 montre les résultats obtenus pour l'élément  $F_{14}/F_{11}$  de la matrice diffusion mesurés avec l'instrument développé à l'IAA à 647 nm (rouge) et à 488 nm (bleu).



**Figure III. 21 :** Mesures expérimentales de l'élément  $F_{14}/F_{11}$  réalisées sur des tholins « propres » à 647 nm (gauche) et à 488 nm (droite).

L'élément  $F_{14}/F_{11}$  est égal à zéro pour tous les angles de diffusion mesurés à 647 nm et à 488 nm. Ceci indique bien que l'on travaille bien avec des particules miroirs symétriques et que ces dernières sont orientées au hasard.

La Figure III. 22 quant à elle expose les résultats obtenus pour l'élément  $F_{11}$  de la matrice 4x4 à 647 nm (rouge) et à 488 nm (bleu).

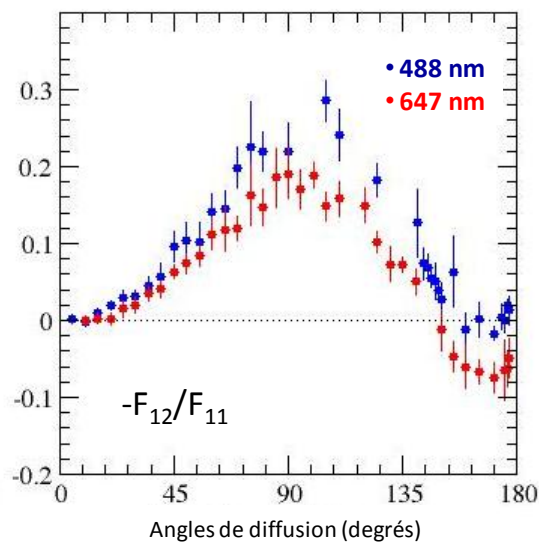


**Figure III. 22 :** Mesures expérimentales de l'élément  $F_{11}$  (correspondant à la fonction de phase) réalisées sur des tholins non contaminés par de l'oxygène terrestre à 647 nm (rouge - gauche) et à 488 nm (bleu - droite).

L'élément  $F_{11}$  de la matrice de diffusion donne accès à la fonction de phase. Celle-ci traduit la distribution angulaire de la diffusion comme cela a déjà été précisé dans le chapitre I de ce manuscrit. Ainsi elle est directement liée à la diffusion provoquée par les aérosols. Elle fournit des informations sur la taille des particules notamment aux angles de diffusion les plus faibles. En effet, plus la pente du pic aux faibles angles de diffusion est marquée, plus les particules qui constituent l'échantillon sont grosses.

Comme le montre la Figure III. 22, pour les mesures réalisées dans le rouge, des données sont manquantes pour les très faibles angles de diffusion. En effet, la quantité de tholins présents dans le flux n'était pas suffisante pour obtenir des données fiables pour ces directions. Toutefois, les mesures de la fonction de phase réalisées sur des tholins non contaminés par de l'oxygène terrestre, montrent une pente relativement marquée vers l'avant (c'est-à-dire aux petits angles de diffusion). Ceci suggère que les tholins synthétisés avec le dispositif expérimental PLASMA sont constitués de larges particules.

Maintenant regardons les résultats concernant les mesures de  $-F_{12}/F_{11}$  présentés sur la Figure III. 23.



**Figure III. 23 :** Mesures expérimentales de l'élément  $-F_{12}/F_{11}$  (correspondant au degré de polarisation linéaire) réalisées sur des tholins non contaminés par de l'oxygène terrestre à 647 nm (rouge) et à 488 nm (bleu).

Les mesures du rapport  $-F_{12}/F_{11}$  définit, quant à lui, le degré de polarisation linéaire. Or, de façon générale (et pas seulement pour les particules sphériques), plus le maximum du degré de polarisation linéaire est fort, plus les particules sont de petites taille. Notons que le

maximum du degré de polarisation correspond au degré de polarisation linéaire pour l'angle de diffusion  $\theta = 90^\circ$ .

En ce qui concerne les mesures réalisées sur les tholins de Titan, il est possible d'observer un maximum relativement faible du degré de polarisation linéaire à 647 nm et 488 nm, à savoir environ 20%, par rapport à ce qu'on a l'habitude d'observer sur Titan. Ces faibles valeurs du maximum du degré de polarisation linéaire suggèrent la présence de larges particules. La forme en cloche observée du degré de polarisation linéaire en fonction des angles de diffusion indique quant à elle la présence de particules irrégulières.

De plus, au vu des barres d'erreurs entre les mesures réalisées dans le rouge et dans le bleu, le degré de polarisation ne varie pas de façon notable avec la longueur d'onde. Ainsi, on n'observe pas une dépendance spectrale marquée de la polarisation de la lumière par les tholins synthétisés avec PLASMA à température ambiante dans le visible.

Afin de déterminer si ces mesures de la fonction de phase et du degré de polarisation linéaire sont cohérentes avec les données d'observations de Titan présentées dans la section suivante (voir section III. 3. 3. 2), il est nécessaire de comparer ces différents jeux de données entre eux (voir section III. 3. 3. 3).

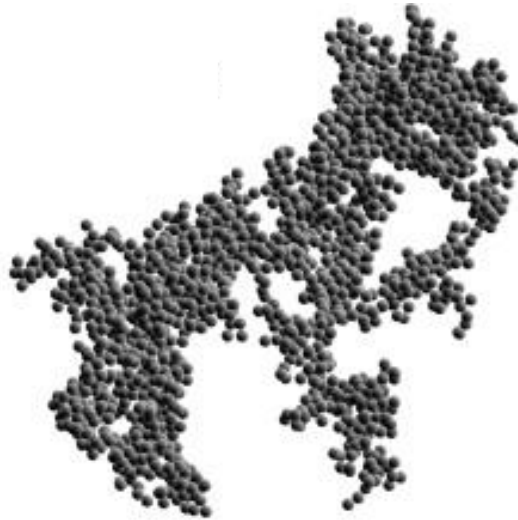
#### III. 3. 3. 2. Données d'observations de la fonction de phase et du degré de polarisation linéaire

Dans un premier temps, intéressons nous à des données acquises pour les très hautes altitudes de l'atmosphère de Titan il y a plus de 30 ans notamment par les sondes Pioneer et Voyager.

Les données Pioneer ont montré un fort maximum du degré de polarisation (proche de 100%) ce qui indiquait l'existence de très petites particules sphériques au sein des aérosols (Tomasko and Smith (1982), West et al. (1983), Smith (1986)). Cependant, plus tard, les données Voyager ont montré que la fonction de phase présentait une pente très marquée vers l'avant ( $\theta < 20^\circ$ ) ce qui indiquait plutôt la présence de larges particules.

Cette dualité n'a pu être expliquée par des modèles utilisant des particules sphériques, comme cela été mentionné dans le chapitre I de cette thèse. En effet, il a alors été montré que les aérosols devaient être constitués de larges agrégats afin d'expliquer les données

relatives à la fonction de phase. Et ces agrégats devaient être formés par de petits monomères pour bien représenter le fort maximum du degré de polarisation observé à l'angle  $\theta = 90^\circ$  (West and Smith (1991). Il s'agit de l'hypothèse la plus couramment admise concernant la forme des aérosols de Titan. Ces agrégats seraient constitués d'environ 4300 monomères d'un rayon moyen de  $0.04 \mu\text{m}$  (Tomasko et al. (2009)).



**Figure III. 24 :** Illustration d'agrégats composés de petits monomères qui pourraient constituer les aérosols de Titan

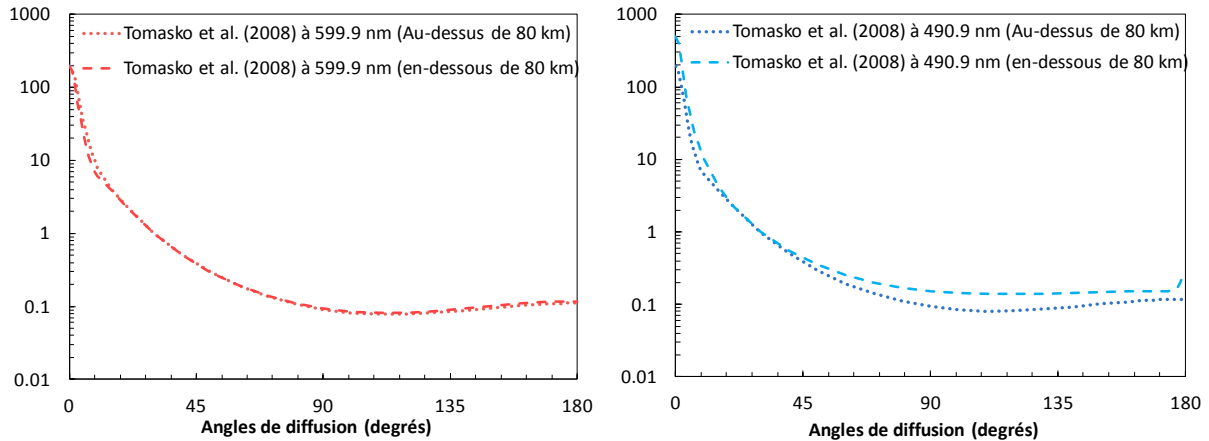
*Crédit : Skorov et al. (2010)*

Plus récemment, des mesures *in-situ* ont pu être réalisées le cadre de la mission Cassini-Huygens dans l'atmosphère de Titan à partir de 144km d'altitudes jusqu'à la surface grâce à l'instrument DISR (Descente Imager/Spectral Radiometer) à bord de la sonde atmosphérique Huygens (voir description de cet instrument dans Tomasko et al. (2002)). En comparant les observations photométriques obtenues par l'instrument DISR avec les modèles de transfert radiatif, Tomasko et al. (2008) ont pu contraindre la variation des propriétés optiques de ces brumes avec l'altitude et les longueurs d'onde comprises entre 350 et 1600 nm (voir Figure I. 13 – chapitre I) notamment la variation de la fonction de phase via l'utilisation d'une méthode itérative (description de cette méthode dans Tomasko et al. (2008)).

La figure III. 25 montre les données concernant la fonction de phase dérivées des données DISR à 599.9 nm (rouge) et 490.9 nm (bleu). Il est possible d'observer une pente très marquée vers l'avant ( $\theta < 20^\circ$ ) aussi bien pour les observations réalisées dans le bleu et le rouge que pour les observations obtenues pour des altitudes supérieures et inférieures à

80 km. Ces données indiquent donc la présence de larges agrégats au sein des aérosols quelque soit l'altitude considérée.

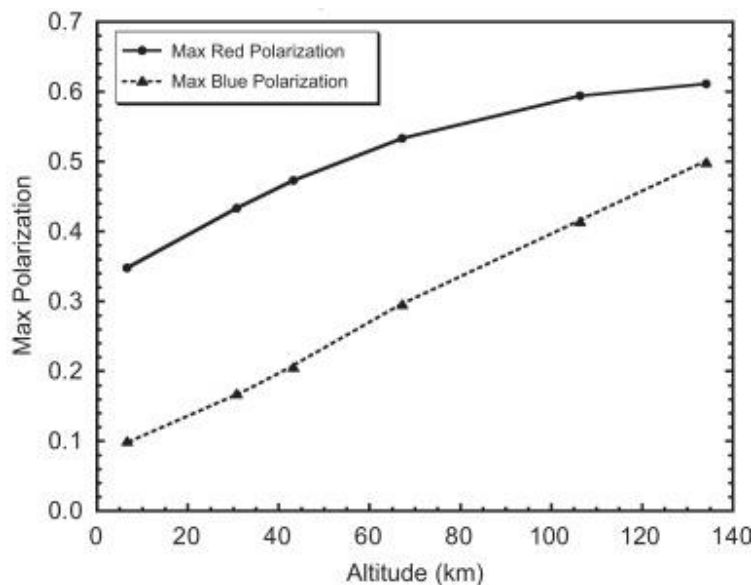
De plus, on peut constater que, dans le bleu, la pente est plus intense vers l'avant pour les basses altitudes ce qui pourrait suggérer la présence de plus larges particules dans les basses couches de l'atmosphère.



**Figure III. 25 :** Fonction de phase dérivée des données DISR en fonction de l'altitude dans le rouge (gauche) et dans le bleu (droite) pour des altitudes supérieures (pointillés) et inférieures (tirets) à 80 km.

Crédit : Tomasko et al. (2008)

La dépendance des maximums du degré de polarisation linéaire des aérosols en fonction de l'altitude pour deux longueurs d'onde, le rouge et le bleu, a pu être dérivée des données acquises par l'instrument DISR (voir figure III. 26).



**Figure III. 26 :** Maximum du degré de polarisation dérivé des données DISR (pour un angle de diffusion  $\theta = 90^\circ$ ) en fonction de l'altitude dans le rouge (trait plein) et dans le bleu (trait pointillé).

Crédit : Tomasko et al. (2008)

La figure III. 26 montre que plus on s'enfonce dans l'atmosphère, plus les valeurs du maximum du degré de polarisation linéaire sont faibles. En effet, à 140 km d'altitude, c'est-à-dire à l'altitude où les mesures réalisées par les instruments à bord de l'atterrisseur Huygens ont commencé, le maximum du degré de polarisation linéaire était aux alentours de 60% dans le rouge et de 50% dans le bleu. Puis à l'approche de la surface, le maximum du degré de polarisation linéaire avait diminué jusqu'à environ 35% dans le rouge et 10% dans le bleu. Cette diminution de la polarisation plus on s'approche de la surface peut être due à plusieurs facteurs (Tomasko et al. (2008, 2009)) :

- (i) Des effets de diffusion multiples dans les basses couches de l'atmosphère due à une accumulation des aérosols.
- (ii) La présence d'aérosols ayant subi des phénomènes de condensation ou de coagulation tout au long de leur sédimentation vers la surface qui pourrait impacter la taille des monomères et donc induire une diminution du maximum du degré de polarisation linéaire.

Cette dernière hypothèse serait en accord avec les données dérivées de l'albédo de diffusion simple présentées dans le chapitre I de cette thèse (Figure I. 12). Toute fois ces deux hypothèses peuvent jouer un rôle en simultané. L'une n'excluant pas l'autre.

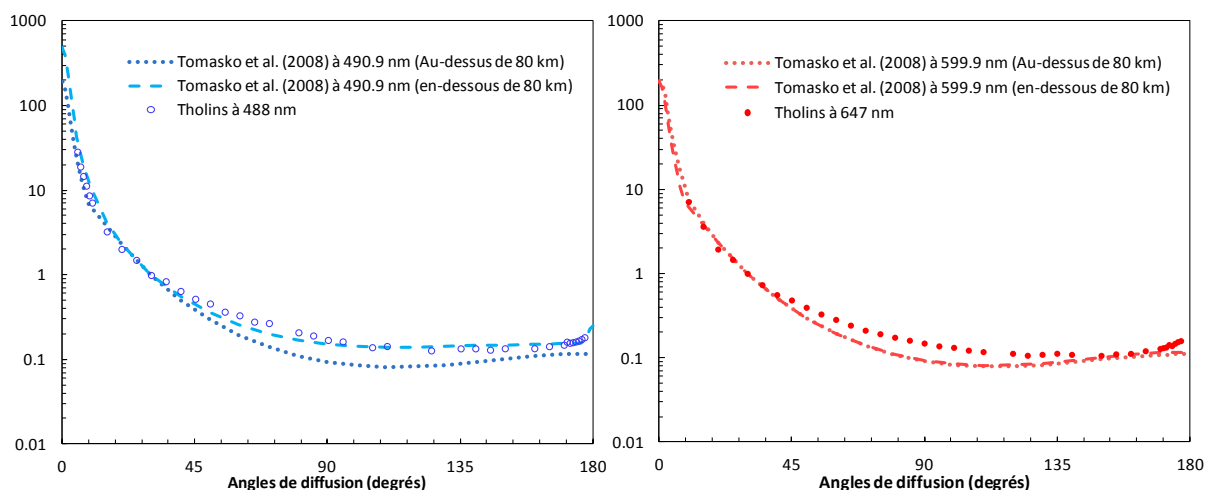
Maintenant il est important de savoir si les mesures expérimentales réalisées sur les tholins ont pu reproduire ces données d'observations afin de déterminer si nos mesures peuvent être utilisées par la suite dans le contexte des aérosols de Titan.

#### III. 3. 3. 3. Comparaison entre les données expérimentales et d'observations

La comparaison entre les données expérimentales et d'observations dérivées par Tomasko et al. (2008) est possible seulement si l'ensemble des jeux de données est normalisé de la même manière. Ainsi, pour chaque longueur d'onde et chaque altitude, les données de Tomasko et al. (2008) ont été divisées par la valeur de la fonction de phase à  $30^\circ$  ( $F_{11}(\theta=30^\circ)$ ) correspondante.



La Figure III. 27 compare d'une part les mesures expérimentales réalisées à 488 nm dans le cadre de ce travail de thèse avec les résultats de Tomasko et al. (2008) dérivés des données d'observations acquises par l'instrument DISR à 490.9 nm pour des brumes d'aérosols présentes au-dessus et en-dessous de 80 km d'altitude. Et d'autre part, cette même figure compare les travaux expérimentaux réalisés à 647 nm avec ceux de Tomasko et al. (2008) à 599.9 nm pour les mêmes altitudes.

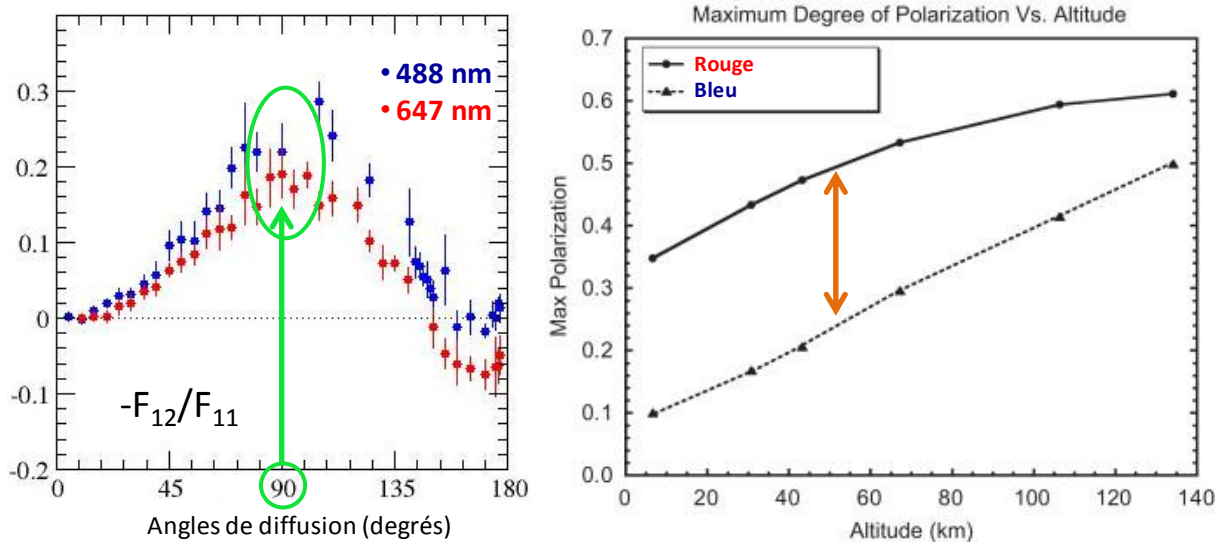


**Figure III. 27 :** Superposition de la fonction de phase mesurée à l'IAA sur des tholins avec les données théoriques issues de Tomasko et al. (2008) pour chaque angle de diffusion à deux longueurs d'onde différentes : 488/490.9 nm (gauche) et 647/599.9 nm (droite)

Finalement, il est intéressant de noter que nos mesures expérimentales de l'élément  $F_{11}$  de la matrice de diffusion reproduisent relativement bien les données d'observations concernant la fonction de phase, en particulier, les données obtenues pour les faibles angles de diffusion ( $\theta < 20^\circ$ ).

Mais qu'en est-il de la polarisation?

La figure III. 28 permet de comparer les données expérimentales du degré de polarisation linéaires en fonction de l'angle de diffusion obtenues pour des tholins synthétisés à température ambiante avec le dispositif expérimental PLASMA avec des données d'observations acquises par l'instrument DISR à bord de-Huygens. Rappelons que dans le cas des données d'observations, seules les données relatives aux maximums du degré de polarisation linéaire sont disponibles ce qui correspond au degré de polarisation linéaire pour l'angle de diffusion  $\theta = 90^\circ$ .



**Figure III. 28 :** Mesures expérimentales de l'élément du degré de polarisation linéaire réalisées sur des tholins non contaminés par de l'oxygène terrestre (gauche) à 647 nm (rouge) et à 488 nm (bleu) et les maximums du degré de polarisation dérivés des données DISR (pour un angle de diffusion  $\theta = 90^\circ$ ) en fonction de l'altitude (droite) dans le rouge (trait plein) et dans le bleu (trait pointillé) (Tomasko et al. (2008)).

On peut voir que sur Titan, la polarisation causée par les aérosols est significativement différente dans le bleu et dans le rouge pour toutes les altitudes étudiées contrairement à celle engendrée par nos tholins. En effet, comme cela a été mentionné dans la section III. 3. 2. 1, il n'est pas possible d'observer une dépendance spectrale marquée de la polarisation de la lumière par les tholins synthétisés avec PLASMA à température ambiante dans le visible.

De plus, nos mesures ont été réalisées en condition de diffusion simple, ne prenant donc pas en compte les effets de diffusion multiple qui peuvent être présent dans les basses couches de l'atmosphère de Titan. Si ce paramètre avait également été pris en considération, les maximums du degré de polarisation mesurés par nos tholins auraient tendance à être encore plus faible.

De ce fait, nos mesures expérimentales ne reproduisent pas la polarisation observée sur Titan quelle que soit l'altitude considérée ce qui discrédite nos données dans le contexte de Titan. Et plus particulièrement, ces données indiquent que nos tholins ne sont pas représentatifs optiquement des aérosols de Titan.

#### III. 3. 3. 4. Bilan concernant cette étude

Rappelons qu'il s'agissait d'une étude préliminaire qui avait pour but de déterminer si les observations concernant la diffusion sur Titan pouvaient être reproduites en laboratoire. La détermination directe en laboratoire d'une matrice de diffusion sur des tholins de Titan est réalisée pour la première fois.

Cette étude a montré que le dispositif est utilisable de manière efficace pour des particules organiques, ce qui n'était pas évident au départ puisque son utilisation première concerne les minéraux.

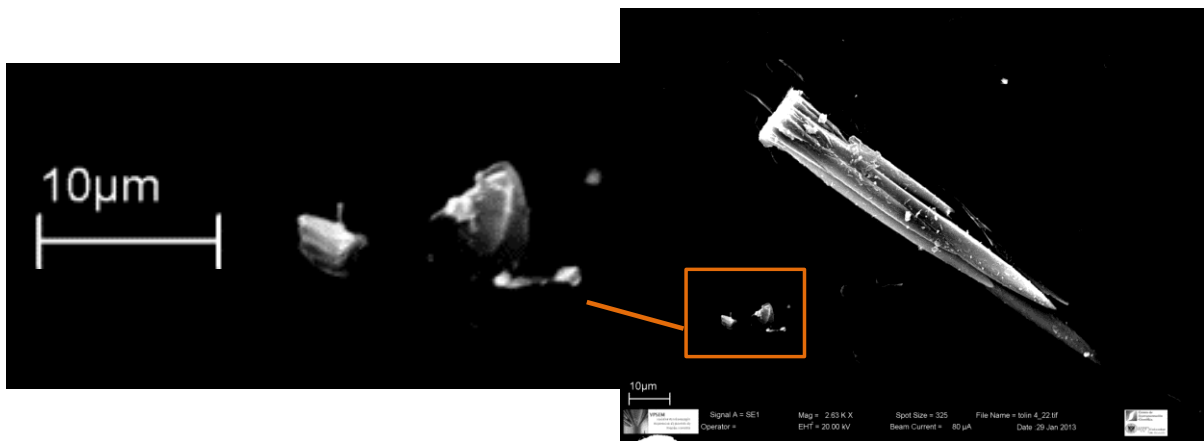
Malheureusement cette étude a également montré qu'avec nos tholins, il n'était pas possible de reproduire en laboratoire les données d'observations. Ainsi, par extension, cette étude a démontré que nos tholins synthétisés à température ambiante avec le dispositif PLASMA n'étaient pas représentatifs optiquement des aérosols de Titan.

Cette différence de polarisation de la lumière pourrait être en grande partie due à la forme des tholins. En effet, comme le montre des images prises au microscope électronique à balayage (MEB) des tholins après leur analyse, on peut voir beaucoup de très grosses particules de forme inédite et atypique pour des tholins de Titan (Figure III. 29).



**Figure III. 29 :** Image des tholins utilisés pour les mesures à 647 nm par microscopie électronique à balayage (MEB). Analyses réalisées après les mesures optiques.

En revanche, au regard de l'échelle de 10 microns, ces grandes particules ont une taille de plusieurs dizaines de microns. Or au vu des longueurs d'ondes étudiées (centaines de nanomètres), ces dernières n'auraient pas un effet notable sur la diffusion du rayonnement. En revanche, des particules beaucoup plus petites avec une taille similaire aux longueurs d'onde étudiées domineraient davantage la polarisation de la lumière. On peut observer plusieurs petites particules à côté et sur les plus grosses et en plus grand nombre. De plus, si on zoom sur celles-ci, on peut voir qu'elles n'exhibent pas une forme en agrégats de type fractal comme il l'est suspecté pour les aérosols de Titan. Il s'agit de petites structures compactes et irrégulières ce qui pourrait expliquer la faible polarisation observée concernant nos tholins (Figure III. 30).



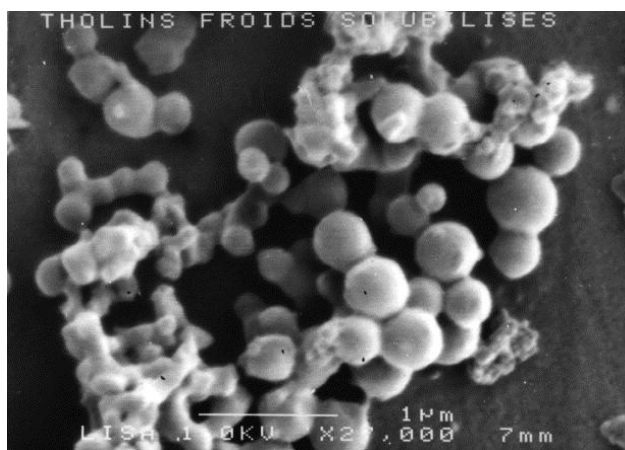
**Figure III. 30 :** Zoom sur les petites particules qui constituent les tholins de Titan. Images prises par microscopie électronique à balayage (MEB). Analyses réalisées après les mesures optiques.

Toutefois il aurait été intéressant d'obtenir des images des tholins avant leur « altération » pendant l'étape de préparation de l'échantillon. Cela aurait permis, d'une part, d'avoir accès à la structure initiale des tholins et, d'autre part, de mettre en évidence l'impact que peut avoir l'étape de préparation des échantillons sur la forme des tholins et donc sur leurs propriétés optiques.

La question qui se pose à ce stade est de comprendre comment reproduire en laboratoire les observations de Titan.

Dans ce but, il est nécessaire de reproduire ces mesures sur des tholins ayant une forme en agrégat, comme par exemple sur des tholins synthétisés avec l'expérience PAMPRE qui du fait de leur mode de synthèse semblent acquérir une forme plus représentative des aérosols de Titan ou sur des tholins synthétisés à basse température avec PLASMA puisque ces

derniers auraient une forme en agrégats comme le montre ces images en MEB (Figure III. 31).



**Figure III. 31 :** Image par microscopie analysée en microscopie électronique à balayage (MEB) des tholins synthétisés à froid puis solubilisés dans une solution de nitriles.

*Crédit : Coll et al. (1999)*

Cette différence dans la structure des tholins selon la température de synthèse peut être expliquée par la vitesse de condensation des tholins sur les parois du réacteur. En effet, il est possible qu'à température ambiante les tholins se déposent plus rapidement sur les parois qu'à basse température, ainsi, ils n'ont pas le temps de condenser lentement ce qui pourrait avoir un impact sur les processus physiques mis en jeu dans la formation de la phase solide des tholins.

Toutefois, pour utiliser les tholins synthétisés à basse température avec PLASMA avec le dispositif d'IAA afin d'effectuer de nouvelles mesures optiques, il serait nécessaire de modifier le système de génération du flux de particules au préalable. En effet, avant de pouvoir réaliser des mesures, les échantillons doivent être broyés puis compactés. Ensuite le flux d'aérosols est généré, en outre, à l'aide d'une brosse. Or ces trois étapes peuvent avoir un effet notable sur la structure des tholins et « casser » les agrégats présents. En conséquence, il faudrait adapter le système. Comme cela a été mentionné dans la section III. 3. 1. 1, des essais ont déjà été réalisés via l'utilisation d'un porte échantillon mais ces derniers se sont révélés non concluants en terme de fiabilités des résultats.

Pourtant, on pourrait imaginer un système de soufflerie installé sous la zone où doit arriver l'échantillon qui permettrait de créer une sorte de nuage de tholins sans « altérer » leur structure initiale via des processus mécaniques comme cela existe déjà dans certaines expériences de ce type (Worms et al. (1995), Renard et al. (2002), Hadamcik et al. (2009a)).

### **III. 4. Conclusions**

Dans ce chapitre, après avoir exposé brièvement les nécessités de déterminer les propriétés de diffusion et d'absorption des aérosols de Titan présent dans l'atmosphère de Titan, deux approches différentes ont été suivies afin de répondre à ces besoins.

La première approche consistait à l'écriture d'un article de revue concernant le paramètre le plus étudié décrivant les propriétés optiques des aérosols, à savoir l'indice de réfraction. Cette revue met notamment en évidence les données manquantes nécessaires à l'interprétation des données d'observations, et en particulier celles obtenues par la mission Cassini-Huygens. Dans ce but, une étude comparative des données expérimentales et des données théoriques et/ou d'observations a été menée. Plusieurs points importants ont été soulignés, à savoir que la partie réelle de l'indice de réfraction semble peu dépendante des conditions expérimentales de synthèses et/ou des techniques de mesures utilisées contrairement à la partie imaginaire de l'indice de réfraction. Dans le domaine du visible-proche infrarouge qui est largement étudié en laboratoire, deux études semblent se distinguer et représenter au mieux les données d'observations. Tandis que dans l'infrarouge moyen, une seule étude a été menée. Celle-ci révèle plusieurs figures spectrales présentes dans les spectres dérivés des observations, toutefois certaines sont manquantes. De plus, de nouvelles signatures spectrales y sont présentées alors que celles-ci sont absentes des spectres Cassini. Ainsi de nouvelles études dans ce domaine spectral sont nécessaires afin de juger la pertinence de ces mesures. D'autre part, deux domaines spectraux présentent un manque de données important que ce soit des données expérimentales ou théoriques/observationnelles. Et enfin, de manière globale, les données d'observations ne sont pas assez nombreuses. Les seules disponibles à ce jour, ne recouvrent pas les mêmes domaines spectraux ne permettant pas une comparaison fine des différents résultats disponibles.

La deuxième approche consistait quant à elle à la détermination d'une matrice de diffusion 4x4. Celle-ci se mesure expérimentalement grâce à un instrument développé par l'Institut d'Astronomie d'Andalousie (IAA). Les mesures de deux éléments de la matrice ont été réalisées pour deux longueurs d'onde (488 nm (bleu) et 647 nm (rouge)), à savoir la fonction de phase ( $F_{11}$ ) et le degré de polarisation linéaire ( $-F_{12}/F_{11}$ ) pour des angles de diffusions

allant de 3 à 177° dans des conditions de diffusion simple. Ces mesures ont montré une pente marquée vers l'avant concernant la fonction de phase mais aussi un faible maximum du degré de polarisation ( $-F_{12}/F_{11}(\theta = 90^\circ)$ ) ce qui indique la présence de larges particules au sein des tholins synthétisés à température ambiante avec le dispositif PLASMA. De plus, la forme en cloche exhibée pour le degré de polarisation linéaire révèle quant à lui la présence de particules compactes et irrégulières ce qui a été confirmé par des images prises au microscope électronique à balayage (MEB).

En outre, ces mesures réalisées à 488 nm (bleu) et à 647 nm (rouge) ont été comparées avec des données d'observations acquises avec l'instrument DISR présent à bord de l'atterrisseur Huygens. Les mesures expérimentales semblent être en accord avec le modèle de Tomasko et al. (2008), pour la fonction de phase. En revanche, en ce qui concerne la polarisation de la lumière, les mesures expérimentales ne reproduisent pas les données d'observations quelque soit l'altitude considérée. En effet, les tholins polarisent très peu aussi bien dans le bleu ou dans le rouge contrairement aux aérosols de Titan. Cette comparaison nous a montré que les tholins synthétisés à température ambiante avec le dispositif PLASMA ne sont pas représentatifs optiquement des aérosols de Titan. De plus, au vu des images prises par microscopie à balayage électronique (MEB), cette non représentativité serait principalement due à leur forme. En effet, ces derniers n'exhibent pas une structure d'agrégat comme il est supposé pour les aérosols de Titan. De plus, les tholins sont constitués d'un mélange de particules ayant une granulométrie hétérogène. Les images en MEB ont montré la coexistence de très grosses particules (plusieurs dizaines de microns de diamètre) ayant une forme inédite et atypique avec des plus petites particules (quelques microns de diamètre) de forme compacte et irrégulière. Ces dernières sont en plus grand nombre et semble dominer la diffusion au vu des longueurs d'onde étudiées.

Dans le but de poursuivre cette étude et de réussir à reproduire en laboratoire les observations de Titan, il est nécessaire de reproduire ces mesures sur des tholins ayant une structure en agrégats. Ainsi une fois la fonction de phase et la polarisation bien reproduite en laboratoire, il sera alors possible de déterminer la matrice de diffusion complète de façon fiable ce qui pourrait aider aux interprétations des données Cassini-Huygens, en particulier les données portant sur des mesures à la surface. En effet, une matrice de diffusion

permettrait de s'affranchir de la présence des aérosols dans l'atmosphère et ainsi d'obtenir le signal initial avant la perturbation des aérosols de Titan.

Afin d'atteindre cet objectif, il est nécessaire d'obtenir des tholins ayant une forme en agrégats, par exemple des tholins synthétisés avec l'expérience PAMPRE ou des tholins synthétisés à basse température. Toutefois, il a également souligné qu'il serait essentiel de modifier le système de génération du flux de particules. Pour cela, il a été proposé de le remplacer par un système de soufflerie installé sous la zone où doit arriver l'échantillon ce qui permettrait de créer un nuage de tholins sans « altérer » la structure initiale des tholins via des processus mécaniques.





## Chapitre IV.

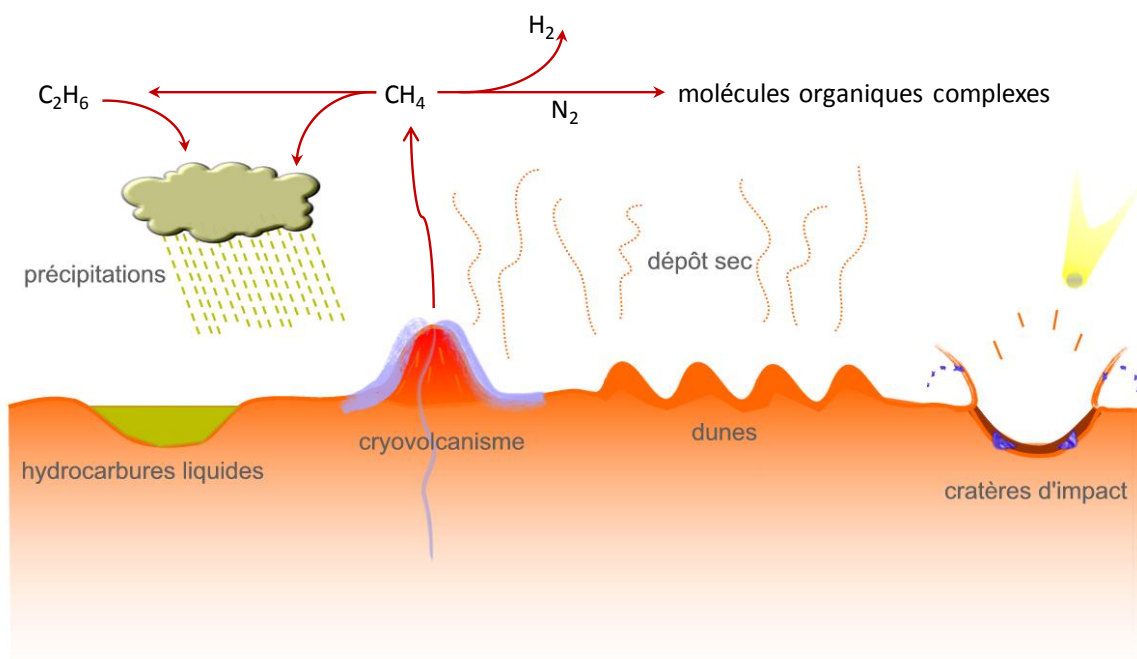
### Evolution chimique des aérosols de Titan :

### Etude des zones alimentées par du cryovolcanisme

Les aérosols de Titan jouent très certainement un rôle important dans la composition de surface. En effet, ils sédimentent vers la surface et accompagnent aussi les pluies régulières qui alimentent cette dernière en matériaux atmosphériques. Ils s'accumulent ainsi à la surface et sont donc susceptibles de réagir chimiquement avec les structures géologiques qui y sont présentes. Afin d'étudier leur comportement à la surface de Titan, il est nécessaire, dans un premier temps, (i) d'identifier les différents types de structures géologiques pouvant s'y trouver (ii) puis de déterminer si parmi elles, certaines sont susceptibles d'initier une chimie d'intérêt prébiotique.

La surface de Titan est géologiquement complexe et diversifiée (Elachi et al. (2005)). En effet, les nombreuses observations faites par l'orbiteur Cassini, et plus précisément par le Radar et son mode SAR (Synthetic Aperture Radar), ont permis d'observer des structures géologiques similaires à celles présentes sur Terre telles que des dunes, des volcans, des cratères d'impact, des montagnes, ainsi que de nombreux lac et mers au niveau des régions polaires. Cependant, plusieurs zones étendues n'ont pu être encore identifiées (Lopes et al. (2010)). Ces structures géologiques sont continuellement couvertes par des molécules organiques provenant de l'atmosphère par dépôt sec ou précipitations (cf. Figure IV. 1).

Parmi ces structures géologiques, certaines semblent correspondre à des cryovolcans (Lopes et al. (2007)). Ce sont ces zones qui seraient alimentées par du cryovolcanisme que j'ai étudiées pendant ma thèse. Ici, le cryovolcanisme fait référence à l'éruption de composés de faibles densités et de faibles températures de fusion qui constituent la croûte et/ou la sous-surface de Titan (telle que la présence d'un possible océan interne).

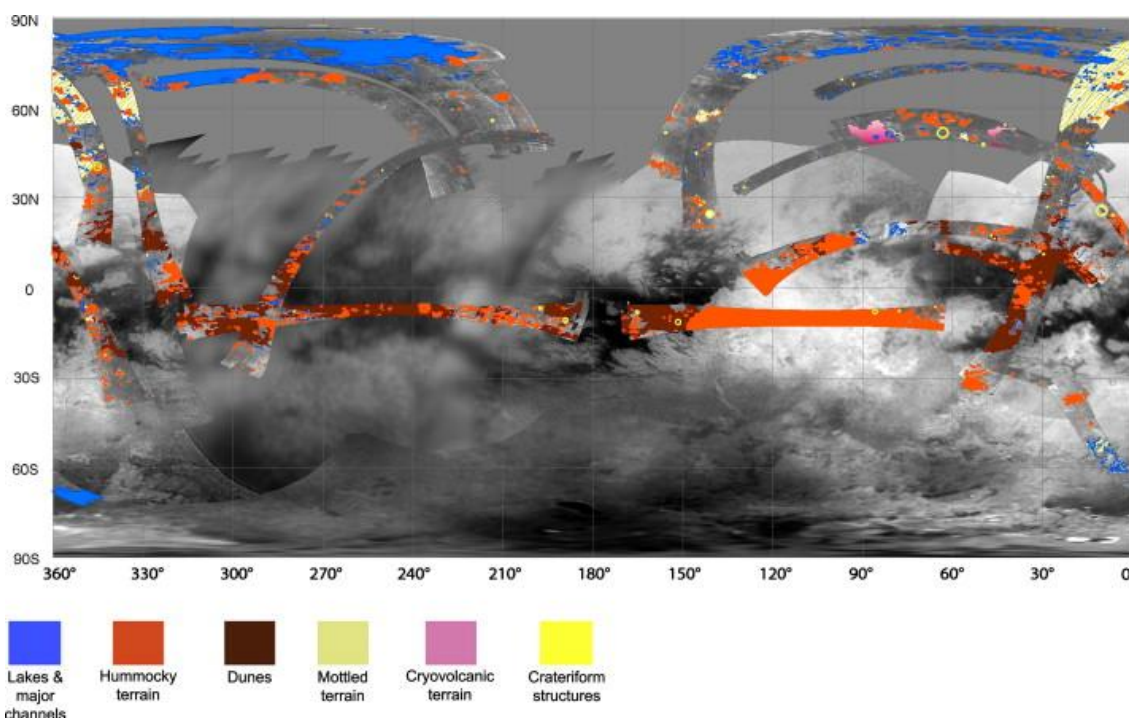


**Figure IV. 1 :** Récapitulatif des différentes structures géologiques présentes à la surface de Titan  
*Crédit : adaptée de Poch et al. (2012)*

#### IV. 1. Le cryovolcanisme sur Titan

La présence de cryovolcanisme à la surface de Titan a été suggérée pour la première fois par Lorenz (1993) et Lorenz and Lunine (1996). L'un des objectifs de la mission Cassini-Huygens est de mettre en évidence cette éventuelle activité cryovolcanique à l'aide notamment des images obtenues par les instruments RADAR et son mode SAR (Synthetic Aperture Radar) et VIMS (Visual and Infrared Mapping Spectrometer) à bord de l'orbiteur Cassini. Les données SAR vont notamment permettre d'observer des variations des pentes/inclinaisons de la surface, sa rugosité et ses propriétés diélectriques. Alors que les données VIMS permettent de détecter un changement de luminosité de la surface ce qui indiquerait la présence d'un cryovolcanisme actif et actuel sur Titan. Néanmoins, la détection d'une activité cryovolcanique sur Titan reste à ce jour controversée. En effet, l'interprétation des données SAR seules aboutit à des conclusions qui ne sont pas en accord avec celles dérivées des données combinées de VIMS et SAR. Lopes et al. (2007) ont mis en évidence des signes d'écoulements d'origine cryovolcanique dans la région nommée Ganesa à partir des données SAR. Il a également été souligné que les épisodes cryovolcaniques seraient des processus géologiques mineurs avec des événements sporadiques (Tobie et al. (2006), Mitri et al. (2008)). Cette hypothèse est renforcée par l'interprétation des données SAR : les

terrains cryovolcaniques ne représenteraient qu'une zone très limitée à hauteur de 1,2 % entre les latitudes 90°N et 90°S (zone correspondant à environ 20% de la surface de Titan) (Figure IV. 2)

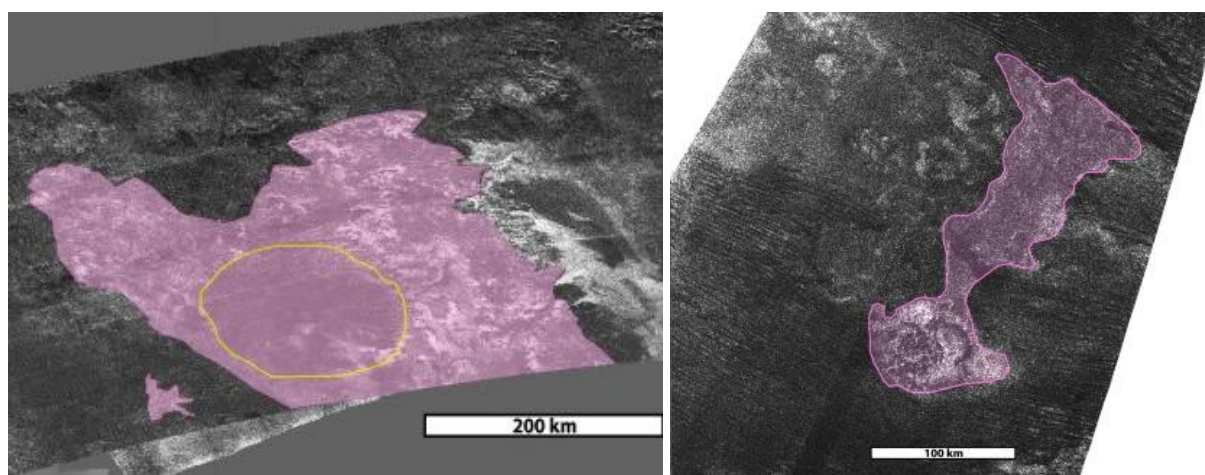


**Figure IV. 2 :** Distribution des structures géologiques identifiées à la surface de Titan grâce à l'interprétation des données SAR  
Crédit : Lopes et al. (2010)

Toutefois, les épisodes cryovolcaniques auraient pu être plus répandus à la surface de Titan au début de son histoire (Lopes et al. (2010)). En effet, de larges plaines dont la nature géologique reste incertaine recouvrent la surface. Pourtant, si ces zones sont d'origine cryovolcanique, cela suggérerait que le cryovolcanisme aurait pu recouvrir une plus large partie de la surface à un moment de son histoire passée. Lopes et al. (2010) proposent également que les zones qui seraient alimentées par du cryovolcanisme seraient localisées entre les latitudes 30°N et 60°N (cf. Figure IV. 2).

Deux régions semblent être de bons candidats pour du cryovolcanisme après interprétations des images obtenues par les instruments SAR et VIMS : **Hotei Regio** et **Tui Regio** (Nelson et al. (2009), Soderblom et al. (2009), Wall et al. (2009), Barnes et al. (2005, 2006)) bien que l'hypothèse qu'il s'agisse de régions sédimentaires ne soit pas écartée.

Une autre région, **Ganesa Macula** (localisée à 87.3°W, 50.0°N), pourrait également être d'origine cryovolcanique (Lopes et al. (2007, 2010)). Bien qu'elle ait d'abord été attribuée à un dôme volcanique (Elachi et al. (2004, 2005), Lopes et al. (2007)), plusieurs études ont ensuite montré que les caractéristiques de cette région ne correspondaient pas à un dôme (Kirk et al. (2008), Stiles et al. (2009)). Néanmoins, les données RADAR fournissent une toute autre interprétation. En effet, Lopes et al. (2013) indiquent que, si l'on considère uniquement ces données, il s'agirait davantage d'une région fortement érodée avec de possibles zones d'origine tectonique. Mais ces données RADAR n'excluent pas la possibilité que cette zone ait été un site cryovolcanique par le passé.



**Figure IV. 3 :** Images obtenues via l'instrument SAR où les zones interprétées comme étant des zones cryovolcaniques sont représentées en rose pour la région Ganesa Macula (gauche) dont le contour est montré en jaune et Sotra Facula (droite).

*Crédit : Lopes et al. (2010)*

La région nommée **Sotra Facula** (localisée à 39.8°W, 12.5°S) présenterait également des caractéristiques liées à une activité cryovolcanique selon les données SAR (Lopes et al. (2010)), les données RADAR (Kirk et al. (2010)) et les données VIMS (Barnes et al. (2009)). De plus, cette région serait partiellement recouverte par des dunes (cela concerne de très petites zones) ce qui suggère que ces structures cryovolcaniques sont relativement jeunes (Lopes et al. (2010)). Cette région comprend les sites nommés **Mohini Fluctus** (localisée à 38.5°W, 11.8°S) et la fosse la plus profonde détectée sur Titan, **Sotra Patera** (localisée à 40.0°W, 14.5°S) et deux des plus hautes montagnes de Titan : **Doom Mons** (localisée à 40.4°W, 14.7°S) et **Erebor Mons** (localisée à 36.2°W, 5.0°S). Il a été également proposé que ces quatre sites aient été formés par des processus cryovolcaniques (Lopes et al. (2013)).

**Rohe Fluctus** (localisée à 37.8°W, 47.3°N) et **Ara Fluctus** (localisée à 118.4°W, 39.8°N) présentent des dépressions qui semblent similaires à des cratères volcaniques de type caldeira associés à des traces d'écoulements comme c'est le cas pour Mohini Fluctus. C'est pourquoi ces sites sont considérés comme de potentiels candidats au cryovolcanisme sur Titan (Lopes et al. (2007)).

Wall et al. (2009) ont indiqué que dans les régions nommées **Western Xanadu** et **Hotei Arcus** (localisée à 79°W, 26°S ce qui se trouvent à la lisière sud d'Hotei Regio) on observe une différence de luminosité dans l'infrarouge entre deux survols, datant de 2004 et de 2006, ce qui pourrait être la preuve de la présence de cryovolcans actifs. Néanmoins, Soderblom et al. (2009) restent réservés vis-à-vis de cette interprétation car les observations VIMS ne fourniraient pas des preuves irréfutables concernant une activité cryovolcanique à Hotei Arcus. En effet, les données utilisées ont été recueillies lorsque Hotei Regio était proche du limbe de Titan ce qui rend l'interprétation de ces données d'autant plus complexe. C'est pourquoi Soderblom et al. (2009) remettent en cause l'approche utilisée afin d'extraire les variations de la réflectance de la surface de Titan et donc l'hypothèse d'un cryovolcanisme actif dans cette zone.

**Tortola Facula** (localisée à 143.1°W, 8.8°N) a été observée par VIMS en Octobre 2004 et Sotin et al. (2005) ont identifié cette structure comme étant un cryovolcan ou un épais écoulement cryovolcanique. Toutefois, en comparant les données SAR, VIMS et RADAR de cette zone, cette interprétation a été remise en question par Hayes et al. (2008) et Sotin et al. (2010). En effet, ils suggèrent qu'il s'agit d'un terrain ayant un fort pouvoir de diffusion de type montagneux et vallonné (comme on en trouve beaucoup à la surface de Titan (représenté en orange sur la Figure IV. 2)).

**Winia Fluctus** (localisée à 30°W, 45°N) a été identifiée comme étant une zone cryovolcanique d'après des images SAR (Elachi et al. (2005), Lopes et al. (2007)). Toutefois, la superposition de ces images SAR avec des données RADAR de cette zone oriente davantage les interprétations vers un système de vallées divisées (Lopes et al. (2013)).

Lopes et al. (2013) indiquent également que les interprétations des données concernant les régions Tui Regio (localisée à 125°W, 24°S) et Western Xanadu (localisée à 140°W, 10°S) demeurent incertaines alors que Sotra Facula et Hotei Regio (localisée à 78°W, 26°S) pourraient être les meilleurs candidats pour le cryovolcanisme.

Parmi tous ces sites considérés, cinq se distinguent et présentent une probabilité plus forte d'abriter du cryovolcanisme passé et/ou actif tels que Sotra Petra, Doom Mons, Mohini Fluctus, Erebor Mons et Hotei Regio.

Non Cryovolcanique	Probablement Cryovolcanique	Meilleurs Candidats
Ganesa Macula (87.3°W, 50.0°N)	Ara Fluctus (118.4°W, 39.8°N)	Sotra Patera (40.0°W, 14.5°S)
Tortola Facula (143.1°W, 8.8°N)	Western Xanadu (140°W, 10°S)	Doom Mons (40.4°W, 14.7°S)
Winia Fluctus (30°W, 45°N)	Rohe Fluctus (37.8°W, 47.3°N)	Mohini Fluctus (38.5°W, 11.8°S)
	Tui Regio (125°W, 24°S)	Erebor Mons (36.2°W, 5.0°S)
		Hotei Regio (78°W, 26°S)

**Tableau IV. 1 :** Résumé des régions évoquées comme candidat potentiel au cryovolcanisme réparties selon leur « statut » actuel à ce jour.

*Crédit : Adapté de Lopes et al. (2013)*

Cependant, la faible résolution des différents jeux de données est un réel frein aux interprétations et à l'identification des structures géologiques à la surface de Titan. C'est pourquoi plusieurs structures cryovolcaniques pourraient ne pas encore avoir été identifiées.

## IV. 2. Détermination d'une composition chimique possible du cryomagma

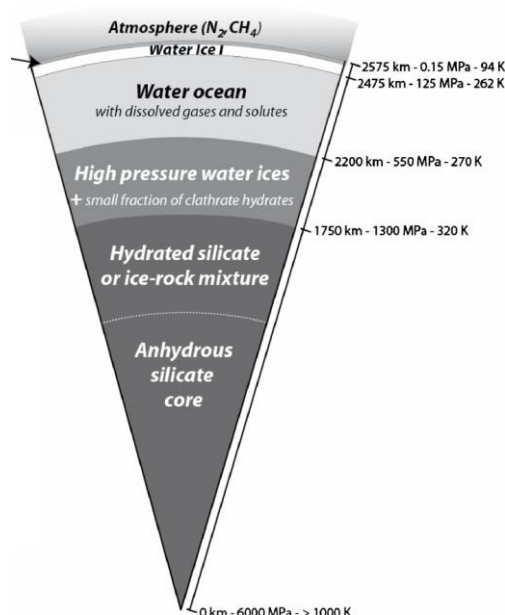
La composition chimique du cryomagma reste inconnue à ce jour, la morphologie des structures cryovolcaniques ne fournissant pas de fortes contraintes sur celle-ci. Néanmoins, la composition chimique souvent proposée est celle d'un mélange eau-ammoniaque (Grasset et al. (2000), Tobie et al. (2005)) incluant éventuellement du méthanol (Lopes et al. (2007)).

Dans ce travail de thèse, j'ai déterminé une composition chimique possible du cryomagma, à partir de l'hypothèse selon laquelle cette composition est intimement liée à celle de du possible océan interne de Titan.

En effet, Mitri et al. (2008) ont proposé que l'hypothétique cryomagma ammoniaqué est de composition analogue à celle de l'océan interne situé en sous-surface. Il remonterait à la

surface à travers des fissures localisées à la base de la couche de glace d'eau de faible pression.

Quelle est la composition de cet océan ? Des modèles prédisent la présence d'un océan composé d'eau et ammoniacque entre une couche de glace d'eau de faible pression (dénommée « Water Ice I ») et une couche de glace d'eau de forte pression (Tobie et al. (2005), Tobie et al. (2012)) (Figure IV. 4). La présence d'un tel océan interne est de plus appuyée par différentes données d'observations (Lorenz et al. (2008), Béghin et al. (2012)).



**Figure IV. 4** : Possible structure interne actuelle de Titan. Les distances, températures et pressions sont à titre indicatif.

Crédit : Tobie et al. (2012)

La fraction d'ammoniaque habituellement considérée pour les études expérimentales était de 10-25% en masse (Neish et al. (2009), Poch et al. (2012)).

Cependant, une étude récente montre que la fraction massique d'ammoniaque présente dans le possible océan interne pourrait être plus faible, autour de 2-3% en masse, si la masse actuelle d'azote dans l'atmosphère de Titan est prise en compte (Tobie et al. (2012)).

En outre, plusieurs travaux ont fourni des éclaircissements sur la composition en diverses espèces gazeuses. En effet, il a été montré que l'enrichissement observé de l'atmosphère de Saturne contraint la composition des planétésimaux qui se sont formés dans la même zone que celle-ci. Cet enrichissement atmosphérique est bien reproduit en supposant que le carbone était principalement sous forme de dioxyde de carbone condensé en présence d'eau ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ) et d'hydrate de méthane ( $CH_4$ ,  $(H_2O)_n$ ), que l'azote est quant à lui sous



forme d'hydrate d'ammoniaque ( $\text{NH}_3, (\text{H}_2\text{O})_m$ ), et le soufre principalement sous la forme d'hydrate de sulfure d'hydrogène ( $\text{H}_2\text{S}, (\text{H}_2\text{O})_p$ ), (Hersant et al. (2004), Hersant et al. (2008)). Dans ce travail de thèse, j'ai supposé que ces espèces gazeuses ont été piégées dans le possible océan interne. Ainsi, en tenant compte des propriétés acido-basiques supposées de l'océan eau-ammoniaque, une nouvelle composition chimique du cryomagma, avec lequel les aérosols de Titan pourraient potentiellement interagir, a été déterminée.

### IV. 3. Calculs théoriques

Afin de simuler expérimentalement ce cryomagma, on considère que l'océan interne est composé de 5% en masse d'ammoniaque ce qui correspond à une concentration molaire de  $2,88 \text{ mol.L}^{-1}$ . Ainsi, la teneur en ammoniaque choisie pour ce travail est plus représentative que celle utilisée par les autres études.

Ainsi son potentiel pH peut être déterminé en utilisant l'expression classique associée à une solution aqueuse de base faible :

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{pKa} + \log(\text{NH}_3)) \quad (\text{IV.1})$$

Avec un pKa de 9,2, on obtient un pH de 11,83.

L'influence de la température de l'océan interne ainsi que l'influence de la présence de sels sur la valeur du pH ont été testées et seront détaillées en IV. 3. 6. Dans ce but, l'ensemble des calculs a été réalisé pour  $\text{pH} = 11,83$  permettant ainsi d'estimer la concentration des autres espèces mineures nécessaires au calcul de la force ionique.

Ayant estimé le pH potentiel du probable océan interne, il est possible de déterminer théoriquement les teneurs maximales des espèces mineures le composant.

#### IV. 3. 1. $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$

La composition massique en ammoniaque est de 5% soit une concentration de :

$$(\text{NH}_3) = 5 \text{ wt\%} = 2,88 \text{ mol.L}^{-1}$$

Avec Ka, la constante d'acidité du couple acido-basique ( $\text{NH}_4^+/\text{NH}_3$ ) :

$$K_a = \frac{(NH_3) \cdot (H^+)}{(NH_4^+)} \quad (IV.2)$$

Or le  $pK_a$  du couple est égal à 9,2 et le pH à 11,83. De l'équation (IV.2), on obtient alors la concentration en  $NH_4^+$ :

$$(NH_4^+) = 6,8 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

#### IV. 3. 2. $H^+/OH^-$

La concentration en  $H^+$  est directement déduite de la valeur du pH :

$$(H^+) = 10^{-pH} \quad (IV.3)$$

$$(H^+) = 1,5 \times 10^{-12} \text{ mol. L}^{-1}$$

De la même façon on obtient la concentration en ion hydroxyde en utilisant l'expression (IV.4) ci-dessous :

$$(OH^-) = 10^{-(14-pH)} \quad (IV.4)$$

$$(OH^-) = 6,8 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}$$

En ce qui concerne le dioxyde carbone et le sulfure d'hydrogène, un autre paramètre a été nécessaire afin de déterminer leur concentration maximum : leur solubilité dans l'eau pure aux températures supposées de l'océan interne.

#### IV. 3. 3. $H_2S/HS^-/S^{2-}$

A  $T = 262K = -11^\circ C$ , la solubilité du sulfure d'hydrogène ( $H_2S$ ) est de  $8,7 \text{ g}_{(H_2S)}/\text{kg}_{(H_2O)}$ .

Donc la concentration maximale pour les sulfures est:

$$C_{\max} = C_0 = 0,256 \text{ mol. L}^{-1}$$

Cette concentration  $C_0$  est la concentration totale des sulfures sous toutes leurs formes acido-basiques, soit :

$$C_0 = (H_2S) + (HS^-) + (S^{2-}) \quad (IV.5)$$

A partir des constantes d'acidités pour les sulfures, on obtient les expressions permettant de calculer la concentration des espèces  $H_2S$  et  $S^{2-}$  :

$$(H_2S) = (HS^-) \cdot \left( \frac{(H^+)}{Ka_1} \right) \quad \text{et} \quad (S^{2-}) = (HS^-) \cdot \left( \frac{Ka_2}{(H^+)} \right) \quad (IV.6)$$

Et en combinant les expressions (IV.5) et (IV.6), on obtient la concentration de l'espèce  $HS^-$  :

$$(HS^-) = \frac{C_0}{\left( \frac{(H^+)}{Ka_1} \right) + 1 + \left( \frac{Ka_2}{(H^+)} \right)} \quad (IV.7)$$

Avec un pH de 11,83 et  $Ka_1=10^{-7}$  et  $Ka_2=10^{-12,9}$ , on obtient:

$$(HS^-) = 0,236 \text{ mol. L}^{-1}, \quad (S^{2-}) = 0,020 \text{ mol. L}^{-1}, \\ (H_2S) = 3,491 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$$

#### IV. 3. 4. $CO_2(aq)/HCO_3^- / CO_3^{2-}$

A  $T = 262K = -11^\circ C$ , la solubilité du dioxyde de carbone aqueux ( $CO_2$ ,  $H_2O$ ) est de  $4,2 \text{ g}_{(CO_2)}/\text{kg}_{(H_2O)}$ .

Donc la concentration maximale pour les carbonates est:

$$C'_{\max} = C'_0 = 0,095 \text{ mol. l}^{-1}$$

Cette concentration  $C'_0$  est la concentration totale des carbonates sous toutes leurs formes acido-basiques, soit :

$$C'_0 = (CO_2) + (HCO_3^-) + (CO_3^{2-}) \quad (IV.8)$$

Et de la même façon que pour les sulfures, on obtient :

$$(CO_2) = (HCO_3^-) \cdot \left( \frac{(H^+)}{Ka_3} \right) \quad \text{et} \quad (CO_3^{2-}) = (HCO_3^-) \cdot \left( \frac{Ka_4}{(H^+)} \right) \quad (IV.9)$$

Et en combinant les expressions (IV.8) et (IV.9), on obtient la concentration de l'espèce  $HCO_3^-$  :

$$(HCO_3^-) = \frac{C'_0}{\left( \frac{(H^+)}{Ka_3} \right) + 1 + \left( \frac{Ka_4}{(H^+)} \right)} \quad (IV.10)$$

Avec un pH de 11,83 et  $Ka_3=10^{-6,4}$  et  $Ka_4= 10^{-10,3}$ , on obtient:

$$(HCO_3^-) = 2,72 \times 10^{-3} \text{ mol. L}^{-1}, \quad (CO_3^{2-}) = 0,092 \text{ mol. L}^{-1}, \\ (CO_2) = 3,6 \times 10^{-6} \text{ mol. L}^{-1}$$

IV. 3. 5.  $\text{Na}^+$ 

Dans le but d'obtenir l'électro-neutralité dans l'océan, le cation sodium  $\text{Na}^+$  a été choisi en tant que contre-ion. Le choix s'est porté sur l'ion  $\text{Na}^+$  car la présence de sels constitués de sodium, notamment le carbonate de sodium, dans l'océan est aujourd'hui suspectée et serait produite via une altération aqueuse de chondrites carbonées (Mitri et al. (2014)). Ainsi, les sels choisis afin d'inclure des sulfures et des carbonates dans les solutions d'hydrolyses qui permettront de simuler expérimentalement cette composition chimique, sont des espèces composées de sodium.

Donc en appliquant l'électro-neutralité à notre mélange, on obtient



En utilisant l'expression (IV.11), on obtient

$$(\text{Na}^+) = 0,463 \text{ mol.L}^{-1}$$

Le Tableau IV. 2 résume la composition chimique possible de l'océan interne. Et on peut voir que les anions hydrogénosulfures ( $\text{HS}^-$ ) et carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) seraient les espèces mineures les plus abondantes dans cet océan.

Espèces	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$	$\text{H}^+$	$\text{HO}^-$	$\text{CO}_2(\text{aq})$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$	$\text{S}^{2-}$	$\text{Na}^+$
C (mol/L)	<b>2,88</b>	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$6,8 \cdot 10^{-3}$	$3,6 \cdot 10^{-6}$	$2,7 \cdot 10^{-3}$	<b>0,092</b>	$3,5 \cdot 10^{-6}$	<b>0,236</b>	0,020	0,463

**Tableau IV. 2 :** Récapitulatif des teneurs maximales pour un pH de 11,83 pour chacune des espèces potentiellement présentes dans l'océan interne et donc dans le cryomagma.

Ces différentes concentrations permettent alors de tester l'influence de la température mais aussi la présence des sels sur la valeur du pH potentiel de l'océan interne.

## IV. 3. 6. Influence de la température supposée de l'océan interne sur le pH

Le calcul de pH réalisé précédemment est valable pour une température ambiante à 298K. Or rappelons que la température dans l'océan de Titan avoisinerait les 262K (limite inférieure de l'océan)/270K (limite supérieure de l'océan) comme le montre la Figure IV. 4.

Afin de déterminer l'influence de la température et de la force ionique sur le pH, nous avons utilisé l'approche de Davies pour estimer le coefficient d'activité pour chaque température avec l'expression (IV.12).

$$\gamma_i = 10^{-\left(Az_i^2 \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I\right)\right)} \quad (IV.12)$$

Avec  $\gamma_i$  = Coefficient d'activité de l'ion considéré

$I$  = Force ionique

$z_i$  = Charge de l'ion considéré

$A$  = Paramètre dépendant de la température ( $T$ ) et de la permittivité ( $\epsilon$ )

$$= 1,82 \cdot 10^6 \cdot (\epsilon T)^{-3/2}$$

Le solvant étant de l'eau, c'est la permittivité de l'eau qui a été prise en compte pour les calculs, négligeant alors la présence de l'ammoniaque. Sa valeur est donnée par le Handbook of Chemistry and Physics, 87<sup>th</sup> Edition (p. 6-133).

$$\epsilon_{(H_2O)} = 80,1$$

La force ionique  $I$  est obtenue à partir de l'équation (IV.13) ci-dessous.

$$I = \frac{1}{2} \sum_i C_i z_i^2 \quad (IV.13)$$

Avec ce nouveau procédé de calcul, il est possible de s'affranchir de l'hypothèse faite auparavant qui était que le coefficient d'activité  $\gamma_i = 1$ .

En considérant les concentrations calculées précédemment (cf. Tableau IV. 2), il est possible de calculer la force ionique potentielle de l'océan en utilisant l'équation (IV.13).

$$I = \frac{1}{2} \left( (HCO_3^-) + 4(CO_3^{2-}) + (HS^-) + 4(S^{2-}) + (OH^-) + (H^+) + (Na^+) + (NH_4^+) \right)$$

$$I = 0,757 \text{ mol. L}^{-1}$$

Il est à présent possible de calculer le coefficient moyen d'activité pour différentes températures.

- Pour  $z_i = \pm 1$ , on calcule  $\gamma_1$

$$\gamma_1 = \gamma_{(H^+)} = \gamma_{(Na^+)} = \gamma_{(HCO_3^-)} = \gamma_{(HS^-)} = \gamma_{(OH^-)} = \gamma_{(NH_4^+)} \quad (IV.14)$$

En combinant (IV.12) et (IV.14), on a

$$\gamma_1 = 10^{-\left(A \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I\right)\right)} \quad (\text{IV.15})$$

- Pour  $z_i = \pm 2$ , on calcule  $\gamma_2$

$$\gamma_2 = \gamma(\text{CO}_3^{2-}) = \gamma(\text{S}^{2-}) \quad (\text{IV.16})$$

En combinant (IV.12) et (IV.16), on a

$$\gamma_2 = 10^{-\left(4A \cdot \left(\frac{\sqrt{I}}{1+\sqrt{I}} - 0,3I\right)\right)} \quad (\text{IV.17})$$

Il est donc possible de recalculer le pH en prenant en compte l'influence de la température pour chaque T en utilisant les valeurs obtenues grâce à l'expression (IV.15), (IV.17) et l'équation (IV.18)

$$\text{pH} = 7 + \frac{1}{2}(\text{pKa} + \log(\gamma_1^T \cdot [\text{NH}_3])) \quad (\text{IV.18})$$

Les résultats concernant les coefficients d'activité et le pH sont résumés dans le Tableau IV. 3. On peut constater que pour la plus basse température le pH est de 11,76. Il semblerait donc que la température et la présence de sels n'aient pas une influence notable sur le pH.

T (K)	262	270	298
A ( $\text{M}^{-1/2}$ )	0,61	0,58	0,50
$\gamma_1$	0,71	0,73	0,76
$\gamma_2$	0,26	0,28	0,33
pH	11,76	11,76	11,77

**Tableau IV. 3 :** Résultats obtenus après la prise en compte de l'influence de la température et de la force ionique sur les valeurs du pH de l'océan interne.

En effet, les teneurs ont été recalculées en prenant en compte cette nouvelle valeur de pH= 11,76, comme le montre le Tableau IV. 4, la variation est négligeable, notamment concernant les espèces mineures majoritaires, à savoir  $\text{HS}^-$  et  $\text{CO}_3^{2-}$ .

Espèces	$\text{NH}_3$	$\text{NH}_4^+$	$\text{H}^+$	$\text{HO}^-$	$\text{CO}_2(\text{aq})$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{CO}_3^{2-}$	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{HS}^-$	$\text{S}^{2-}$	$\text{Na}^+$
C (mol/L)	<b>2,88</b>	$7,9 \cdot 10^{-3}$	$1,7 \cdot 10^{-12}$	$5,8 \cdot 10^{-3}$	$1,4 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-3}$	<b>0,092</b>	$4,2 \cdot 10^{-6}$	<b>0,239</b>	0,017	0,458

**Tableau IV. 4 :** Récapitulatif des teneurs maximales pour un pH de 11,76 pour chacune des espèces potentiellement présentes dans l'océan interne et donc dans le cryomagma.

Ces nouvelles données ont été incluses dans nos expériences d'hydrolyses.

#### IV. 4. Hydrolyses basiques : Conditions expérimentales

Le Tableau IV. 4 décrit une composition chimique possible pour l'océan interne et donc par extension celle du cryomagma (voir section IV. 2).

Afin de tester cette nouvelle composition, ces données ont été utilisées pour nos expériences d'hydrolyses basiques. Dans ce but, quatre types d'hydrolyses ont été réalisés avec 10mg de « tholins propres » comme le décrit le Tableau IV. 5. Toutes les solutions d'hydrolyses sont effectuées à partir d'une solution d'ammoniaque à 5% en masse.

Afin d'intégrer les anions hydrogénosulfures ( $\text{HS}^-$ ) et les carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), les espèces mineures les plus abondantes dans l'océan/cryomagma, dans les solutions d'hydrolyses, deux sels ont été utilisés :

- Sulfure de sodium ( $\text{Na}_2\text{S}$ )
- Carbonate de sodium ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ )

Une des solutions d'hydrolyse contient uniquement le mélange eau-ammoniaque (Hyd. n°1). Quant aux autres, une contient donc des carbonates (Hyd. n°3), une autre des sulfures (Hyd. n°2). Et la dernière (Hyd. n°4) contient à la fois des carbonates et des sulfures dans le but d'identifier la contribution de chaque espèce sur la production de nouvelles molécules organiques. Chaque hydrolyse a été effectuée pendant 10 semaines à trois températures différentes : 293K, 279K et 253K.

	Hydrolyse n°1	Hydrolyse n°2	Hydrolyse n°3	Hydrolyse n°4
$\text{NH}_3$ (5 wt%)	x	x	x	x
$\text{CO}_3^{2-}$ (0.092M)			x	x
$\text{HS}^-$ (0.236M)		x		x
Température	283K, 279K, 253K			
Temps d'évolution	10 semaines			

**Tableau IV. 5 :** Récapitulatif des conditions expérimentales concernant les différents types d'hydrolyses basiques

Pour chaque type d'hydrolyse, des solutions témoins (blancs) ont été réalisées et ont été placées dans les mêmes conditions expérimentales. Ces solutions témoins sont composées de la solution d'hydrolyse auxquelles elles correspondent sans les tholins.

En ce qui concerne la caractérisation des produits d'hydrolyses, selon le sel (sulfure de sodium ou carbonate de sodium) présent dans les solutions d'hydrolyses, des difficultés

analytiques ont été rencontrées (détaillés dans la section ci-dessous IV. 5). L'outil analytique utilisé pour l'identification des produits d'hydrolyse est la Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) couplée à un Spectromètre de Masse (SM).

#### **IV. 5. Impact de la présence de carbonates**

Après dix semaines d'évolution à 3 températures différentes, la phase aqueuse a été analysée en Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (CPG-SM) afin de caractériser les produits d'hydrolyse en présence de carbonates.

##### **IV. 5. 1. Technique analytique : Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (CPG-SM)**

La Chromatographie en Phase Gazeuse (CPG) est une technique d'analyse de mélanges complexes de composés gazeux ou vaporisables.

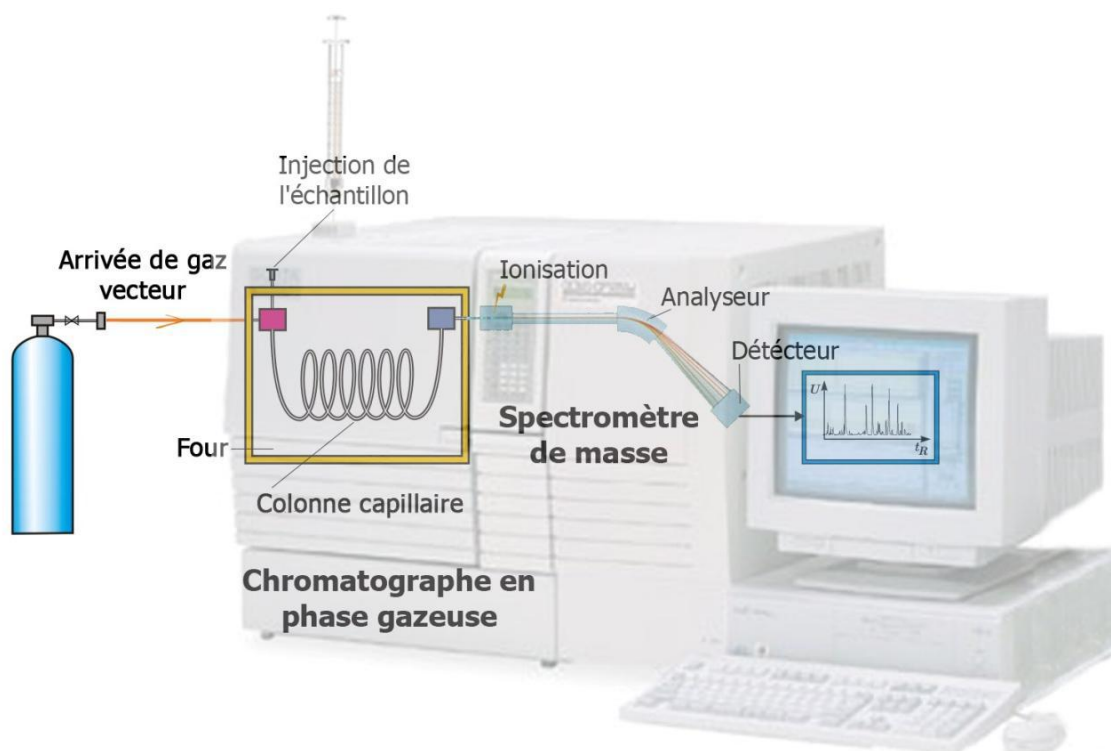
###### **IV. 5. 1. 1. Principe de fonctionnement général**

La CPG permet la séparation des constituants d'un mélange complexe. Sa particularité est l'utilisation d'une phase mobile gazeuse (aussi appelée gaz vecteur dans le cas de la CPG). C'est cette phase mobile qui permet d'entraîner les molécules à travers une colonne chromatographique et de les mettre en contact avec la phase stationnaire. Selon l'affinité des composés avec la phase stationnaire ils migrent à des vitesses différentes au cours de leur parcours permettant alors leur séparation au cours du temps. Plus le composé aura d'affinité avec la phase stationnaire plus il sera retenu dans la colonne, c'est ce qu'on appelle la rétention chromatographique. Ainsi chaque composé possède un temps de rétention propre dépendant du composé de la phase stationnaire de la colonne et des différents paramètres chromatographiques utilisés.

Les échantillons directement analysables par cette technique doivent être volatils. Néanmoins, il est possible de contourner cette contrainte pour les molécules dites réfractaires en les fonctionnalisant avant l'injection (cette étape est détaillée dans la section IV. 5. 2. 1.). Dès lors qu'il est injecté, le mélange est volatilisé dans l'injecteur et chaque molécule est poussée par le gaz vecteur (il s'agit d'un gaz neutre : hélium, azote moléculaire



ou hydrogène moléculaire) à travers la colonne. Il existe plusieurs types de colonne, elles sont choisies en fonction du mélange à séparer. Dans ce cas d'étude, il s'agit d'une colonne capillaire contenant une phase stationnaire peu polaire. La colonne est placée dans un four ce qui permet contrôler la température de cette dernière (paramètre clé dans la migration des composés), en particulier via un programme de température imposé au cours d'une analyse. Chaque espèce éluée est alors dirigée vers le détecteur.



**Figure IV. 5 :** Schéma descriptif de la Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à la Spectrométrie de Masse (CPG-SM)

Ici, le détecteur est un spectromètre de masse (SM). Une fois arrivées au détecteur, les molécules sont ionisées par impact électronique (dans notre cas) générant ainsi des ions moléculaires. Ces derniers sont fragmentés donnant naissance à des ions fils. Ces cations sont alors séparés en fonction de leur rapport masse sur charge ( $m/z$ ) par une trappe ionique (dans notre cas) ou un quadripôle. La fragmentation de chaque molécule est un procédé répétable pour une même énergie d'ionisation (ici 70 eV).

De ce fait pour chaque pic chromatographique (c'est-à-dire pour chaque molécule du mélange) un spectre de masse lui est associé. La combinaison du temps de rétention et du spectre de masse d'une molécule constitue sa signature chromatographique ce qui permet son identification en CPG-SM.

#### IV. 5. 1. 2. Conditions expérimentales

Le chromatographe en phase gazeuse utilisé pour les analyses des hydrolyses est un ThermoScientific GC-Trace et le spectromètre de masse est un ThermoScientific PolarisQ Trap Ion. La quantité d'échantillon injectée est de 0.5µL. L'injecteur PTV (Programmed Temperature Vaporizing) est chauffé à 250°C avec un split de 1/25. La colonne capillaire utilisée est une Zebron Inferno ZB-5HT (L= 30m x I.D.= 0.25mm x dt= 0.25µm) dont la phase stationnaire est principalement apolaire (5 % Phényl et 95 % Diméthylpolysiloxane). Une phase stationnaire apolaire est efficace pour la séparation de composés fonctionnalisés puisqu'il s'agit de molécules très peu polaires. Cette colonne est chauffée à 70°C pendant 5 minutes puis un gradient de température de 6°C/min de 70°C à 300°C est appliqué. Enfin la température est maintenue à 300°C pendant 5 minutes. Le gaz vecteur utilisé est l'hélium (99,999%) avec un débit constant de 1mL/min. Afin de préserver le détecteur de la corrosion éventuelle par des agents de fonctionnalisation, le filament qui génère les électrons et donc qui entraîne la ionisation des molécules est allumé uniquement 8 minutes après l'injection dans la colonne du mélange.

Et enfin l'énergie d'ionisation appliquée est de 70eV et l'échelle de masse sur charge étudiée ( $m/z$ ) est comprise entre 40 et 550.

Avant chaque injection d'échantillon, la solution témoin (blanc) correspondante est injectée en utilisant exactement la même méthode analytique afin de s'affranchir des composés issus des agents de fonctionnalisation et des solvants lors de l'identification des produits d'hydrolyses.

#### IV. 5. 2. Caractérisation des produits d'hydrolyses

##### IV. 5. 2. 1. Fonctionnalisation/Identification

Comme cela a été mentionné précédemment la CPG-SM nécessite une étape de préparation de l'échantillon : la fonctionnalisation ou la dérivation chimique. Cette étape est réalisée sur des composés labiles dans le but de diminuer leur polarité et ainsi d'augmenter la volatilité de la plupart des produits d'hydrolyse permettant alors l'analyse des molécules

d'intérêt exobiologique. En effet, les acides aminés, les alcools, les acides carboxyliques et les nucléobases sont très polaires et de faibles volatilités car ils possèdent des groupements nucléophiles présentant des hydrogènes labiles ( $-NH_2$ ,  $-COOH$ ,  $-OH$ ,  $-SH$ , etc.) permettant l'établissement de liaisons hydrogène intermoléculaires et/ou intramoléculaires selon la géométrie spatiale de la molécule.

Comme cela est décrit sur la Figure IV. 6, les liaisons polaires sont rompues en substituant les hydrogènes labiles par des groupements silylés. Dans ce but, les échantillons ont été séchés (en utilisant une source de chaleur et un flux constant de gaz neutre permettant ainsi de concentrer la fraction solide au fond des piluliers) puis fonctionnalisés avec 30  $\mu$ L de N-méthyl-N-(tert-butyldiméthylsilyl)-trifluoroacétamide (MTBSTFA).

10  $\mu$ L de diméthylformamide (DMF) a été ajouté en tant que solvant. Le DMF joue également le rôle d'accepteur de proton, ce qui favorise la réaction de fonctionnalisation.

L'ensemble du mélange est chauffé à 75°C pendant 15 minutes afin d'initier la réaction de fonctionnalisation. Le même protocole expérimental est appliqué aux solutions témoins.

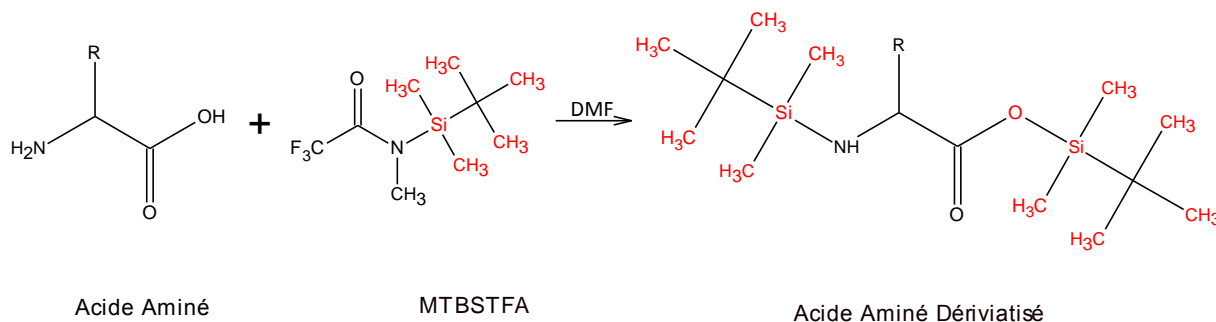


Figure IV. 6 : équation de la réaction de la fonctionnalisation au MTBSTFA

Pour chaque solution d'hydrolyse et solution témoin, 4  $\mu$ L d'un étalon interne, le méthyl-laurate, a été ajouté. L'utilité d'un étalon interne est expliquée dans la section IV. 5. 2. 3.

Afin d'identifier les composés d'intérêts exobiologiques, leur standard ont été analysés permettant ainsi d'obtenir une base de données pour les molécules fonctionnalisées avec ces conditions expérimentales (cf. Tableau IV. 6).

	Molécules	CAS	Formule Chimique	Temps de Réention (min)	Poids Moléculaire (m/z)
Standard Interne	Méthyle-Laurate	111-82-0	C13H26O2	20.79-20.82	74 999   87 557   41 245   43 204   55 191   29 120   75 119   57 98   69 98   143 77
Acides Aminés Protéiques	Alanine 2-tbdms	92751-15-0	C15H35NO2Si2	21.00-21.06	73 999   158 743   147 499   232 404   260 267   59 210   57 196   41 168   75 152   45 132
	Glycine 2-tbdms	107715-88-8	C14H33NO2Si2	21.45-21.49	73 999   147 764   218 480   246 273   59 202   57 189   41 177   75 160   45 137   148 131
	Acide Aspartique 3-tbdms	107715-96-8	C22H49NO4Si3	31.74-31.74	73 999   292 334   218 325   147 300   61 208   75 201   59 193   320 188   57 157   41 150
	Urée 2-tbdms	82475-73-8	C13H32N2OSi2	23.22-23.25	231 999   147 854   73 513   232 201   74 158   132 146   41 146   148 136   57 130   75 113
Acides Aminés non Protéiques	Acide Alpha Aminobutyrique 2-tbdms	82112-33-2	C16H37NO2Si2	22.12-22.13	73 999   172 764   246 427   147 359   274 269   59 220   57 196   41 176   75 152   45 120
	N-AcetylGlycine 2-tbdms	NIST# 221667	C16H35NO3Si2	25.23?	73 999   75 282   116 278   288 272   147 233   57 136   59 133   41 126   55 120   45 111
	Beta Alanine 2-tbdms	110024-88-9	C15H35NO2Si2	23.02-23.04	73 999   218 700   147 544   144 532   260 259   59 253   75 238   57 233   41 226   80 189
	Sarcosine 2-tbdms	110024-89-0	C15H35NO2Si2	22.18-22.20	73 999   147 464   158 342   232 316   59 224   57 191   260 187   41 165   45 139   75 120
	Acide Gamma Aminobutyrique acid 2-tbdms	110024-92-5	C16H37NO2Si2	25.19-25.21	73 999   147 976   75 582   274 448   59 259   41 225   142 181   57 170   148 162   74 137
	Homosérine 3-tbdms	NIST# 221666	C22H51NO3Si3	30.77-30.79	73 999   302 232   404 196   89 179   376 175   57 145   59 121   147 117   75 115   41 111
Acides Carboxyliques - Alcools	Acide Succinique 2-tbdms	98847-52-0	C16H34O4Si2	25.22-25.23	73 999   75 417   147 405   289 289   41 142   57 126   55 115   45 107   74 102   59 92
	Acide Palmitique 2-tbdms	58160-87-5	C22H46O2Si	33.51-33.52	313 999   75 489   314 290   129 178   43 151   73 130   41 110   117 92   131 92   315 75
	Acide Stéarique 2-tbdms	87020-51-7	C24H50O2Si	36.25-36.27	341 999   75 651   43 323   342 274   41 213   129 200   73 188   57 145   55 118   131 112
	Acide Crotonique 1-tbdm	86254-80-0	C10H20O2Si		143 999   75 763   41 322   99 286   69 228   39 192   45 141   47 124   144 117   73 106
	Glycérol 3-tbdms	82112-23-0	C21H50O3Si3	27.32-27.34	89 999   73 914   147 476   171 272   189 266   133 228   115 190   377 141   41 103   59 99
	Acide Oxalique 2-tbdms	104255-91-6	C14H30O4Si2	21.23-21.25	73 999   147 636   75 323   59 298   45 275   115 249   41 179   133 169   58 159   57 149
	Acide Méthylsuccinique 2-tbdms	98830-33-2	C17H36O4Si2	25.39-25.40	73 999   147 456   75 444   303 261   41 213   57 149   45 106   74 104   59 99   69 78

**Tableau IV. 6 :** Base de données des composés d'intérêt exobiologique fonctionnalisés dans nos conditions expérimentales

#### IV. 5. 2. 2. Extraction des sels présents dans les solutions d'hydrolyses

En présence de sel, c'est-à-dire dans toutes les hydrolyses sauf la première (hyd. n°1), une étape de préparation de l'échantillon est nécessaire avant la fonctionnalisation, étape qui, je le rappelle, permet l'analyse des échantillons en CPG-SM, car ils empêchent celle-ci de se réaliser. Cette étape de préparation consiste à extraire les sels.

Pour cela, une résine à échange de cation AG 50W-X8 #142-1441 (Laboratoires Biorad Inc.) a été utilisée. Ainsi les molécules neutres et les anions n'interagissent pas avec la résine. Le but est de retenir les ions Na<sup>+</sup> afin qu'aucun sel ne se reforme après l'évaporation des

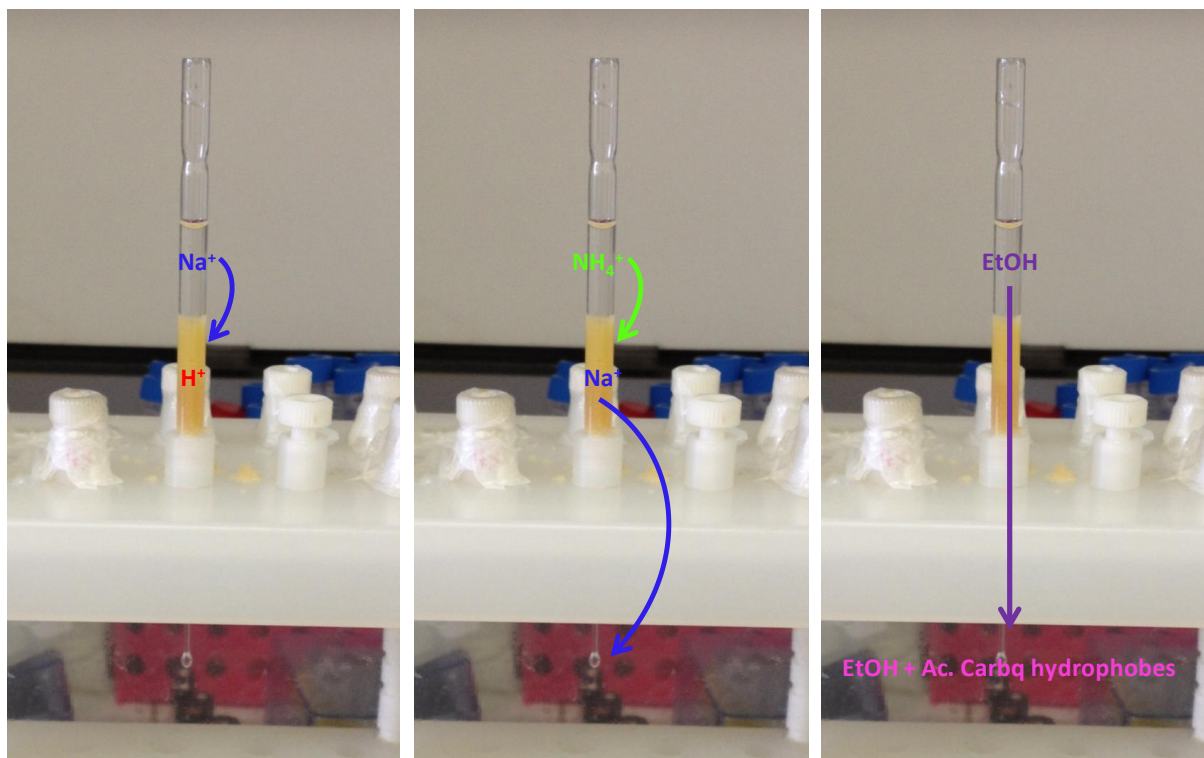
solvants nécessaires avant l'étape de fonctionnalisation. Initialement, c'est le contre ion  $H^+$  qui est présent dans la résine. Afin de permettre aux ions  $Na^+$  d'être retenus dans la résine, une première étape d'évaporation est nécessaire afin de faire disparaître l'ammoniac et donc les ions  $NH_4^+$  présents dans la solution et ainsi éviter que ces derniers soient retenus en lieu et place des ions sodium. Une fois les échantillons évaporés, ils sont de nouveau solubilisés avec de l'eau MilliQ.

Après hydratation de la résine, celle-ci est introduite dans une pipette pasteur (utilisée en tant que colonne d'extraction) dans laquelle se trouve de la laine de verre afin de retenir la résine dans la colonne. Ensuite, comme cela est illustré sur la Figure IV. 7, il est possible de faire passer la phase aqueuse des hydrolyses n°3 à travers la résine, ainsi les ions  $Na^+$  sont retenus dans la résine alors que les ions  $H^+$ , quant à eux, sont libérés. On récupère alors le **soluté 1**.

Cependant, étant en milieu basique, les acides aminés, les acides carboxyliques et les acides gras sont sous leur forme basique (voir la table des pKa dans l'Annexe I). Ils créent alors des liaisons électrostatiques avec  $Na^+$  ce qui a pour conséquence de les retenir dans la résine. Afin de les éluier, une solution d'ammoniaque est introduite dans la colonne, ainsi les ions  $NH_4^+$  remplacent les ions  $Na^+$  dans la résine, et les molécules initialement bloquées dans la résine sont libérées dans le **soluté 2**. A l'exception des molécules non solubles dans l'eau qui elles restent dans la résine. Une solution d'éthanol est alors utilisée afin de récupérer ces molécules dans le **soluté 3**.

Les 3 solutés sont par la suite évaporés séparément à leur tour afin de procéder à l'étape de fonctionnalisation avant l'analyse en CPG-SM.

Néanmoins, cette phase d'extraction de sels n'a pu être accomplie correctement en présence de sulfures (c'est-à-dire pour les hydrolyses n°2 et n°4). Il semblerait que la présence des sulfures dans la phase aqueuse ait pour effet la désactivation de la résine. C'est pourquoi les analyses de ces deux hydrolyses n'ont pu être menées en CPG-SM. D'autres protocoles ont été testés ce qui est mentionné dans les conclusions générales et perspectives de ce manuscrit.



**Figure IV. 7 :** Mise en images des 3 étapes nécessaires à l'extraction des sels constituant l'Hyd. n°3, c'est-à-dire en présence de carbonates.

En revanche, concernant les hydrolyses contenant des carbonates (hyd. n°3), cette étape d'extraction des sels est efficace.

#### IV. 5. 2. 3. Quantification des produits d'hydrolyses

Dans le but de déterminer les rendements massiques de production des produits identifiés dans les différentes hydrolyses, il est nécessaire d'introduire une quantité connue d'étalon interne, le méthyl-laurate, à chaque solution fonctionnalisée avant l'injection dans le CPG-SM. En effet, la réponse du détecteur n'est pas identique d'un produit à un autre et celle-ci peut également être fluctuante d'une analyse à une autre (à cause, par exemple, d'une dégradation du signal qui peut être due à un problème de colonne, de l'encrassement du détecteur, ect...). Afin de contourner ce problème, l'utilisation d'un étalon interne est essentielle. Elle permet également de s'affranchir des artefacts engendrés pendant l'injection ou dus à l'appareil lui-même.

Le méthyl-laurate a été choisi car il ne réagit ni avec le solvant des hydrolyses ni avec les agents de fonctionnalisation puisqu'il ne présente aucun hydrogène labile comme le montre

la Figure IV. 8. De plus, il n'est co-élué avec aucun des produits d'hydrolyses, il possède un spectre de masse spécifique. Et enfin, il présente une faible volatilité ce qui lui permet d'être utilisé avec, entre autres, les acides aminés, les alcools et les acides carboxyliques pour des analyses en CPG-SM à des températures relativement faibles.

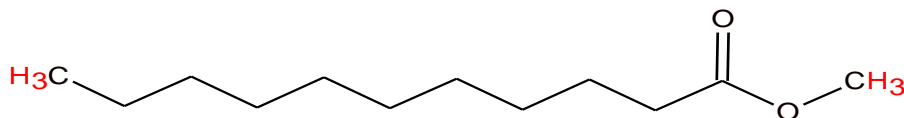


Figure IV. 8 : Formule développée du méthyl-laurate

Pour ces analyses, 4  $\mu\text{L}$  de méthyl-laurate (ML) à  $7.9 \times 10^{-2} \text{ mol.L}^{-1}$  ont été injectés dans chaque échantillon fonctionnalisé. Avant d'analyser les phases aqueuses des hydrolyses, des standards des molécules d'intérêts exobiologiques énumérées précédemment dans le Tableau IV. 6 ont été injectées dans le CPG-SM suivant le même mode expérimental détaillé dans les sections précédentes pour 5 concentrations différentes (cf. détails dans le Tableau IV. 7). Pour chaque concentration et chaque composé séparé et détecté, le rapport des aires du standard du composé et celle de l'étalon interne ( $A_{\text{std}}/A_{\text{ML}}$ ) est calculé ce qui correspond à la réponse chromatographique pour cette espèce.

Afin d'obtenir un lien direct entre l'aire des pics chromatographiques et la quantité de matière détectée par le SM de l'espèce associée, des courbes d'étalonnage ont été tracées pour ces deux paramètres comme le montre la Figure IV. 9.

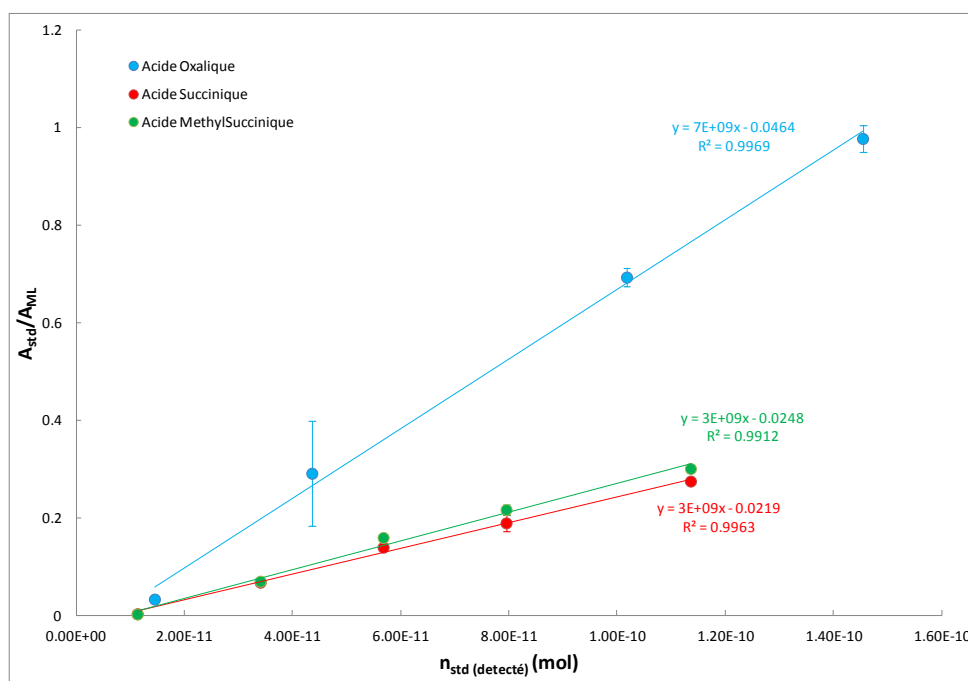


Figure IV. 9 : Exemple de courbes d'étalonnage obtenues de l'acide oxalique, l'acide succinique et l'acide méthylsuccinique.

L'ensemble des autres courbes d'étalonnage est présenté dans l'Annexe II

Dans le but d'obtenir une calibration fiable, trois réplicas ont été réalisés pour chaque concentration ainsi les points représentés sur la courbes de calibration représentent une moyenne de ces réplicas avec l'écart-type associé sous forme de barre d'erreurs. Chaque régression appliquée à ces courbes d'étalonnages est résumée dans le Tableau IV. 7 ainsi que les coefficients de corrélation  $R^2$  associés. Ces coefficients de corrélation étant supérieurs à 0,9, cette calibration peut être considérée comme fiable pour nos études quantitatives.

	Quantité initiale (nmol)	Quantité injectée (nmol)	Quantité Détectée (pmol)	Equation de la droite de régression linéaire	$R^2$
Alanine	25-250	0.28-2.84	11.4-114	$y = 1E+10x - 0.0091$	0.9738
Glycine	25-250	0.28-2.84	11.4-114	$y = 1E+10x - 0.0693$	0.9925
Acide Aspartique	25-250	0.28-2.84	11.4-114	$y = 2E+10x - 0.1244$	0.9842
Acide Oxalique	32-320	0.36-3.64	14.5-145	$y = 7E+9x - 0.0464$	0.9969
Acide Succinique	25-250	0.28-2.84	11.4-114	$y = 3E+9x - 0.0219$	0.9963
Acide Méthylsuccinique	25-250	0.28-2.84	11.4-114	$y = 3E+9x - 0.0278$	0.9912
Acide Alpha Aminobutyrique	24.7-247	0.28-2.81	11.2-112	$y = 2E+10x - 0.0571$	0.979
Urée	53-530	0.60-6.02	24.1-241	$y = 4E+9x - 0.007$	0.9698
Beta Alanine	25.6-256	0.29-2.91	11.6-116	$y = 1E+10x - 0.056$	0.9791
N-Acetylglycine	23.7-237	0.27-2.70	10.8-108	$y = 3E+8x - 0.0006$	0.9474
Acide Palmitique	23.0-230	0.26-2.61	10.5-105	$y = 9E+9x - 0.1544$	0.977
Acide Stearique	25-250	0.28-2.84	11.4-114	$y = 9E+9x - 0.1627$	0.9805
Sarcosine	30-300	0.34-3.41	13.6-136	$y = 2E+9x - 0.0346$	0.9415
Acide Gamma Aminobutyrique	30-300	0.34-3.41	13.6-136	$y = 2E+9x - 0.0162$	0.9837
Glycérol	25-250	0.28-2.84	11.4-114	$y = 2E+9x - 0.0192$	0.9787
Homosérine	25-250	0.28-2.84	11.4-114	$y = 6E+8x - 0.0047$	0.9502

**Tableau IV. 7 :** Récapitulatif des équations de régression linéaire des droites d'étalonnages de différents composés d'intérêt astrobiologique et leurs  $R^2$ .

Après avoir obtenu ces courbes d'étalonnage pour chaque produit d'hydrolyse, il est possible d'effectuer une étude quantitative.



En effet, la quantité de composé détectée par le GCMS est donnée par l'équation (IV.19) ci-dessous :

$$n_{\text{molécule}}^{\text{détectée CPG-SM}} = n_{\text{Méthyl-Laurate}}^{\text{détectée GCMS}} \times \frac{\left( \frac{A_{\text{molécule}}}{A_{\text{Méthyl-Laurate}}} \right)}{\left( \frac{A_{\text{standard molécule}}}{A_{\text{Méthyl-Laurate}}} \right)} \quad (\text{IV.19})$$

Grâce au coefficient directeur (a) de la droite de régression de la courbe d'étalonnage correspondant à la molécule, il est alors possible de simplifier l'équation (IV.19) :

$$n_{\text{molécule}}^{\text{détectée CPG-SM}} = \frac{\left( \frac{A_{\text{molécule}}}{A_{\text{Méthyl-Laurate}}} \right)}{a} \quad (\text{IV.20})$$

En revanche la quantité détectée d'un composé est différente de celle injectée initialement dans le CPG-SM. En effet, un split de 1/25 est imposé ce qui signifie que seul 1/25ème de la solution injectée atteint la colonne et le détecteur. C'est pourquoi la quantité de matière de chaque composé injecté dans le CPG-SM est déterminée avec l'expression (IV.21).

$$n_{\text{molécule}}^{\text{injectée CPG-SM}} = n_{\text{molécule}}^{\text{détectée CPG-SM}} \times \frac{1}{\text{Split}} = n_{\text{molécule}}^{\text{détectée CPG-SM}} \times 25 \quad (\text{IV.21})$$

Comme cela est détaillé en IV. 5. 1. 2., 0.5µL de solution est injectée dans le CPG-SM, on peut donc facilement remonter à la concentration molaire de chaque espèce injectée dans le CPG-SM :

$$C_{\text{molécule}}^{\text{injectée CPG-SM}} = \frac{n_{\text{molécule}}^{\text{injectée CPG-SM}}}{V_{\text{injecté}}} = \frac{n_{\text{molécule}}^{\text{injectée CPG-SM}}}{0,5 \cdot 10^{-6}} \quad (\text{IV.22})$$

Connaissant le volume total de solution après fonctionnalisation (MTBSTFA + DMF + Méthyl-laurate), il est possible de déterminer la quantité initiale des composés dans les hydrolyses avant leur fonctionnalisation :

$$n_{\text{molécule}}^{\text{tholins}} = C_{\text{molécule}}^{\text{injectée CPG-SM}} \times V_{\text{total pilulier}} = C_{\text{molécule}}^{\text{injectée CPG-SM}} \times 44 \cdot 10^{-6} \quad (\text{IV.23})$$

Et enfin, il est possible de calculer la masse de chaque espèce formée au cours des hydrolyses :

$$m_{\text{molécule}}^{\text{tholins}} = n_{\text{molécule}}^{\text{tholins}} \times M_{\text{molécule fonctionnalisée}} \quad (\text{IV.24})$$

En combinant, les expressions (IV.20), (IV.21), (IV.22), (IV.23) et (IV.24), on obtient :

$$m_{\text{molécule}}^{\text{tholins}} = \left( \frac{A_{\text{molécule}}}{A_{\text{Méthyl-Laurate}}} \right) \times \frac{2200 \times M_{\text{molécule fonctionnalisée}}}{a} \quad (\text{IV.25})$$

Et pour finir, les rendements massiques de production des produits d'hydrolyses sont obtenus par le calcul du rapport entre la masse de produits détectés et la masse de tholins hydrolysés.

$$x_{\text{massique, molécule}} = \frac{m_{\text{molécule}}^{\text{tholins}}}{m_{\text{totale tholins}}^{\text{hydrolyse}}} \times 100 \quad (\text{IV.26})$$

### IV. 5. 3. Résultats & Discussion

Comme cela a été montré dans le chapitre II, notamment avec la Figure II. 8, les tholins utilisés dans ces hydrolyses ne contiennent plus d'oxygène dans leur structure initiale. Ceci permet de s'assurer que les produits obtenus après hydrolyse ont bien été formés lors de l'étape d'hydrolyse et ne sont pas issus d'une contamination par l'oxygène atmosphérique. Ceci vient donc conforter la fiabilité des résultats obtenus lors de cette étude.

#### IV. 5. 3. 1. Résultats : Hydrolyses avec et sans carbonates

La Figure IV. 10 présente les produits identifiés par CPG-SM après hydrolyses des tholins dits « propres ». Les résultats présentés concernent deux hydrolyses différentes. Comme le détaille le Tableau IV. 5, l'hydrolyse n°1 est seulement composée d'un mélange d'eau ammoniacale alors que l'hydrolyse n°3 contient également des carbonates.

La Figure IV. 10 précise également les rendements de productions des produits obtenus lors de ces deux hydrolyses différentes sous forme d'histogrammes.

Ces histogrammes sont représentés avec une échelle logarithmique en ordonnée et les rendements de production ont été multipliés par un facteur  $10^6$  afin de faciliter la lecture de cette figure. A noter que les valeurs reportées sur cette échelle sont négatives si les rendements sont inférieurs à 1.

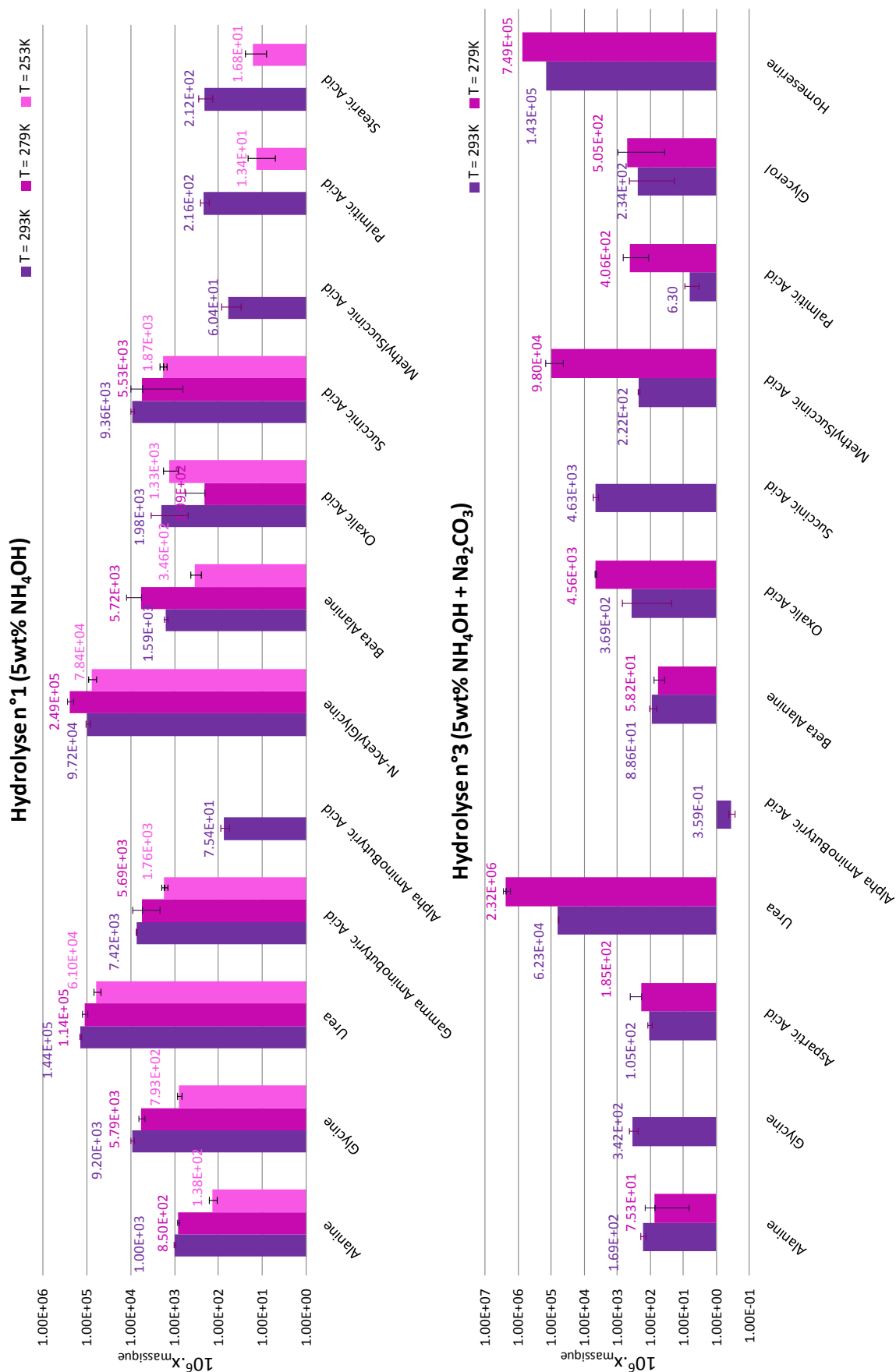
Le code couleur fait référence aux différentes températures d'évolution (le rose représente la plus haute température et le bleu la plus basse).

En ce qui concerne l'hydrolyse n°3, les résultats obtenus pour la température d'évolution la plus faible ( $T = 259\text{ K}$ ) ne sont pas fiables à cause de problèmes techniques lors des analyses par CPG-SM. En effet, il semblerait que l'étape de dérivation n'ait pas fonctionné puisqu'en dehors des pics chromatographiques de l'étalon interne et des agents de dérivation, aucun autre pic n'était présent dans les chromatogrammes. C'est pourquoi les données correspondant à cette température n'ont pas été reportées sur la Figure IV. 10.

Le Tableau IV. 8 récapitule les valeurs des rendements de production des différents produits caractérisés après hydrolyses des tholins dits « propres » (autrement dits synthétisés sous atmosphère inerte dans la BAG en suivant les conditions expérimentales détaillées dans le Tableau IV. 5) sans que ces valeurs aient été modifiées dans le but d'assurer la clarté de la Figure IV. 10.

	Hydrolyse n°1						Hydrolyse n°3			
	293K		279K		253K		293K		279K	
	$x_{\text{massq}} (\%)$	$\sigma (\%)$	$x_{\text{massq}} (\%)$	$\sigma (\%)$	$x_{\text{massq}} (\%)$	$\sigma (\%)$	$x_{\text{massq}} (\%)$	$\sigma (\%)$	$x_{\text{massq}} (\%)$	$\sigma (\%)$
Alanine	1.00E-01	5.08E-03	8.50E-02	4.44E-03	1.38E-02	2.89E-03	1.69E-02	3.00E-03	7.53E-03	6.83E-03
Glycine	9.20E-01	8.55E-02	5.79E-01	9.15E-02	7.93E-02	8.11E-03	3.42E-02	1.02E-02	ND	ND
Urée	1.44E+01	7.30E-01	1.14E+01	1.52E+00	6.10E+00	1.10E+00	6.23E+00	1.65E-01	2.32E+02	5.82E+01
Acide MéthylSuccinique	6.04E-03	2.83E-03	ND	ND	ND	ND	2.22E-02	1.44E-03	9.80E+00	5.44E+00
Acide $\alpha$ -Aminobutyrique	7.54E-03	1.74E-03	ND	ND	ND	ND	3.59E-05	7.42E-06	ND	ND
Acide Palmitique	2.16E-02	4.71E-03	ND	ND	1.34E-03	8.30E-04	6.30E-04	2.85E-04	4.06E-02	2.94E-02
$\beta$ -Alanine	1.59E-01	1.64E-02	5.72E-01	7.15E-01	3.46E-02	8.95E-03	8.86E-03	2.27E-03	5.82E-03	2.04E-03
Acide Oxalique	1.98E-01	1.47E-01	2.09E-02	3.61E-02	1.33E-01	4.82E-02	3.69E-02	3.45E-02	4.56E-01	3.42E-02
Acide Succinique	9.36E-01	9.01E-02	5.53E-01	4.85E-01	1.87E-01	3.58E-02	4.63E-01	8.92E-02	ND	ND
Acide $\gamma$ -aminobutyrique	7.42E-01	2.16E-02	5.69E-01	3.43E-01	1.76E-01	2.80E-02	ND	ND	ND	ND
Acide Stéarique	2.12E-02	7.13E-03	ND	ND	1.68E-03	8.71E-04	ND	ND	ND	ND
N-AcétylGlycine	9.72E+00	1.27E+00	2.49E+01	4.15E+00	7.84E+00	1.61E+00	ND	ND	ND	ND
Acide Aspartique	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.05E-02	1.40E-03	1.85E-02	2.21E-02
Glycérol	ND	ND	ND	ND	ND	ND	2.34E-02	2.14E-02	5.05E+02	4.66E-02
Homosérine	ND	ND	ND	ND	ND	ND	1.43E+01	1.61E+00	7.49E+01	3.36E+01
Acide Crotonique	ND	ND	ND	ND	ND	ND	D	D	ND	ND

**Tableau IV. 8 :** Récapitulatif des rendements de production ( $x_{\text{massiq}}$ ) et l'écart-type associé ( $\sigma$ ) de l'alanine, la glycine, l'urée, la N-acétylglycine, l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide méthylsuccinique, l'acide alpha-aminobutyrique, l'acide gamma-aminobutyrique, la  $\beta$ -Alanine, l'acide palmitique, l'acide stéarique, l'acide aspartique, le glycérol, l'homosérine et l'acide crotonique issus de l'hydrolyses des tholins « propres » à trois températures d'évolution différentes : 293, 279 et 259 K. (ND= non détecté ; D = détectée mais pas de valeurs de rendement disponibles)



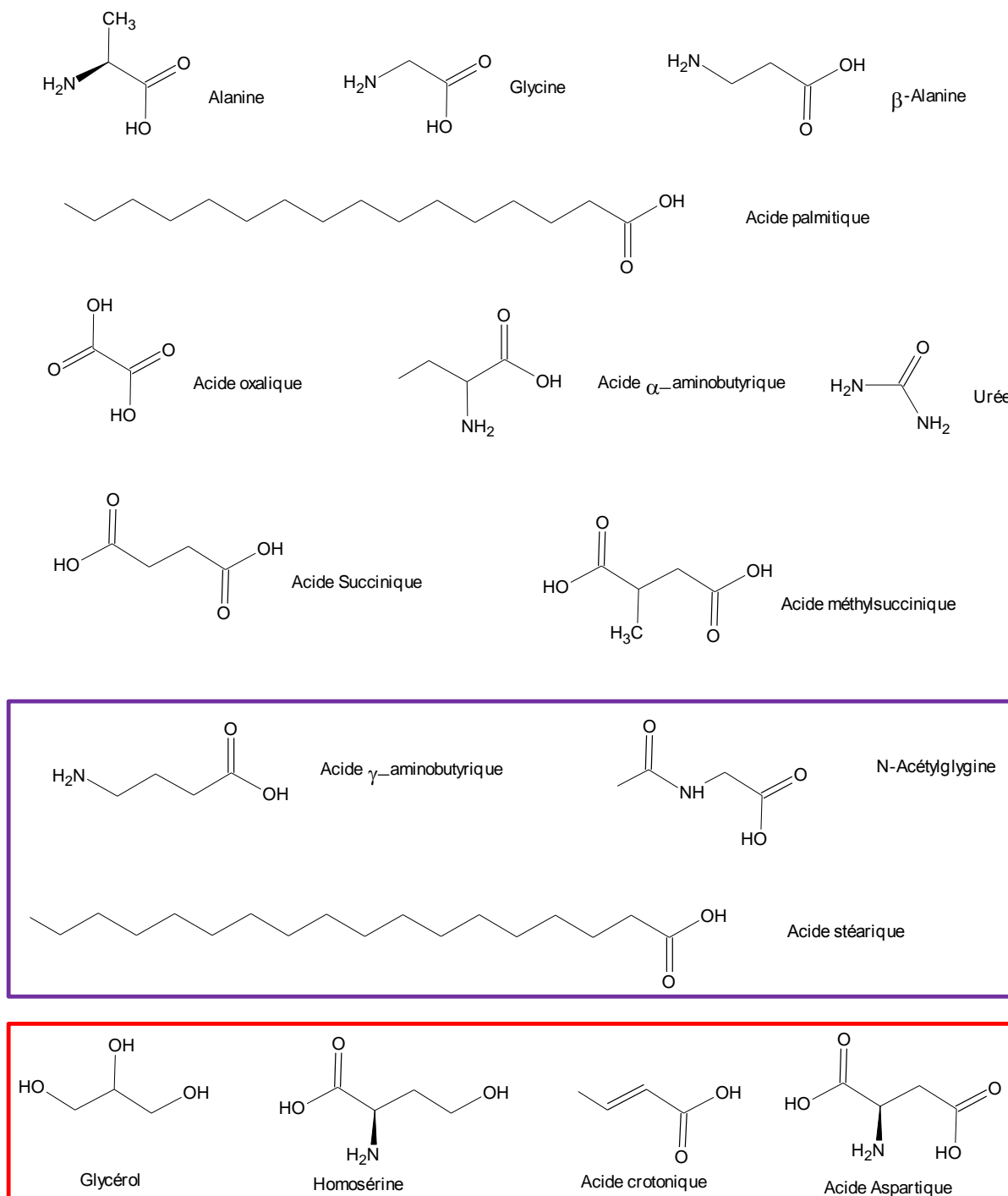
**Figure IV. 10 :** Histogramme représentant les rendements de production des composés identifiés après avoir soumis à un mélange d'eau-ammoniaque (5wt%) en absence (hydrolyse n°1 - haut) et en présence (hydrolyse n°3 - bas) de carbonates des tholins synthétisés sous atmosphère neutre dans la BAG.

De nombreuses molécules d'intérêt exobiologique ont été caractérisées lors de ces hydrolyses. En effet, plusieurs acides aminés, acides carboxyliques et acides gras ont été identifiés pour les deux types d'hydrolyses. Ainsi l'alanine, l'urée, la glycine, l'acide alpha-aminobutyrique, la  $\beta$ -alanine, l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide méthylsuccinique et l'acide palmitique sont produits. Cependant, on remarque que l'ensemble des rendements de production sont plus faibles pour les hydrolyses contenant des carbonates (hydrolyse n°3) à l'exception de l'urée à 279 K et de l'acide méthylsuccinique. En effet, les rendements de production en absence de carbonates (hydrolyse n°1) s'étendent de  $10^{-1}$  à  $10^{-5}$  alors qu'en présence de carbonates (hydrolyse n°3), ils sont compris entre  $10^{-2}$  et  $10^{-7}$ .

En revanche, certains composés sont spécifiques d'une hydrolyse en particulier. En effet, l'acide gamma-aminobutyrique, le N-acétylglycine et l'acide stéarique (encadré violet sur le Tableau IV. 8 et sur la Figure IV. 11) sont seulement produits en absence de carbonates. Alors qu'en ce qui concerne l'acide aspartique, le glycérol, l'homosérine et l'acide crotonique, il apparaît qu'ils ne sont formés qu'en présence de carbonates (encadré rouge sur le Tableau IV. 8 et sur la Figure IV. 11).

De plus, on peut remarquer que si la température est trop basse, la glycine et l'acide succinique ne sont pas produits en présence de carbonates. Au contraire, à basse température l'acide méthylsuccinique n'est pas produit en absence de carbonates. En revanche, l'acide alpha-aminobutyrique n'est pas produit à basse température que ce soit en présence ou en absence de carbonates.

Enfin, en présence de carbonates, à l'exception de l'alanine et  $\beta$ -alanine, la production des composés synthétisés pendant l'hydrolyse est favorisée à 279 K plutôt qu'à 293 K ce qui va à l'encontre de la loi cinétique. En effet, bien que la température ne soit pas le seul paramètre agissant sur la vitesse d'une réaction, généralement comme le traduit la loi d'Arrhenius, plus la température augmente plus la vitesse de production augmente, donc plus la quantité de produits augmente. Ici ce n'est pas le cas, de ce fait, il est possible de supposer que les carbonates auraient un rôle de catalyseur à des températures plus faibles. Les données à 253 K auraient permis de conforter ou non cette hypothèse.



**Figure IV. 11 :** Représentation de l'ensemble des molécules d'intérêts exobiologiques identifiées lors des hydrolyses basique en présence et absence de carbonates sur des tholins « propres ».

Des tests de reproductibilité concernant les deux types d'hydrolyses ont été mis en œuvre. Cependant, les résultats obtenus n'étant pas fiables en raison de problèmes de conditionnement des échantillons et de conditions analytiques, ces derniers ne sont pas présentés.

D'autres études ont déjà été menées sur différents type de tholins. Ont-ils utilisés des conditions expérimentales similaires ? Les molécules formées lors de ces expériences sont-elles les mêmes que pour cette études ? Ou certaines molécules sont-elles identifiées pour la première fois à l'issue d'hydrolyses basiques ?

#### IV. 5. 3. 2. Comparaison avec d'autres études

Dans le passé, différents types d'hydrolyses ont été testés sur des tholins issus de différents dispositifs expérimentaux :

- Des hydrolyses acides avec l'utilisation d'acide chlorhydrique (HCl) à 6M (Khare et al. (1986), Nguyen (2007), Taniuchi et al. (2013)) et à 2M (Nguyen (2007)).
- Des hydrolyses à pH neutre (pH = 7) (Nguyen (2007)).
- Des hydrolyses basiques avec l'utilisation d'ammoniaque (NH<sub>3</sub>) à 25wt% (Ramirez et al. (2010), Poch et al. (2012)), à 13wt% (Neish et al. (2009), Ramirez et al. (2010)) ou moins (Ramirez et al. (2010)).

Le Tableau IV. 9 résume les résultats d'identification pour les deux types hydrolyses réalisées pendant ce travail de thèse avec ceux issus des autres études citées ci-dessus.

	Hydrolyse n°1			Hydrolyse n°3		Khare et al. (1986)	Neish et al. (2010)	Nguyen (2007)			Taniuchi et al. (2013)
	293K	279K	253K	293K	279K	HCl 6M 373K	NH <sub>3</sub> 13wt%, 293K	HCl 6M 343K	HCl 2M 343K	pH 7 343K	hydrolyses acides
Alanine	x	x	x	x	x	x		x	x	x	x
Glycine	x	x	x	x		x			x	x	x
Acide Aspartique				x	x	x	x				x
Urée	x	x	x	x	x	x			x	x	
Acide γ-aminobutyrique	x	x	x			x					
Acide α-Aminobutyrique	x			x		x		x	x	x	x
N-AcétylGlycine	x	x	x			x					
β-Alanine	x	x	x	x	x	x			x		x
Acide Oxalique	x	x	x	x	x			x	x	x	
Acide Succinique	x	x	x	x				x	x	x	
Acide MéthylSuccinique	x			x	x			x	x	x	
Acide Palmitique	x		x	x	x						
Acide Stéarique	x		x								
Glycérol				x	x						
Homosérine				x	x						
Acide Crotonique				x							

**Tableau IV. 9 :** Récapitulatif des produits d'hydrolyses de cette étude et de ceux issus de différents types d'hydrolyses réalisés sur des tholins de Titan synthétisés avec d'autres dispositifs expérimentaux.

Les résultats de Poch et al. (2012) et Ramirez et al. (2010) ne figurent pas sur ce tableau car les hydrolyses ont été effectuées sur des tholins synthétisés avec le dispositif PLASMA avant son amélioration, autrement dits sur des tholins contaminés par de l'oxygène. Ainsi les résultats obtenus avec ces deux études ne sont pas fiables. L'impact de la contamination sur les produits d'hydrolyses est traité dans la section IV. 6 de ce chapitre de thèse.

La plupart des composés identifiés après hydrolyse de tholins « propres » ont également été caractérisés par d'autres équipes qui ont soumis des tholins à d'autres conditions expérimentales comme cela est décrit dans le Tableau IV. 9. La production de l'alanine, l'urée, la glycine, l'acide alpha-aminobutyrique, l'acide gamma-aminobutyrique, la  $\beta$ -alanine, la N-acétylglycine, l'acide oxalique, l'acide succinique, l'acide méthylsuccinique et l'acide aspartique ne semble pas être spécifique des conditions expérimentales appliquées dans notre étude.

Tandis que l'acide palmitique, l'acide stéarique (deux acides gras), le glycérol, l'homosérine et l'acide crotonique (encadré rouge sur le Tableau IV. 9) sont produits/identifiés pour la première fois après hydrolyses de tholins. En ce qui concerne les deux acides gras, ceux-ci sont produits en absence et présence de carbonates, de ce fait, c'est le milieu eau-ammoniaque (5wt%) qui semble induire leur formation. En revanche, concernant le glycérol, l'homosérine et l'acide crotonique, ils sont formés qu'en présence de carbonates (hydrolyse n°3). Il semblerait donc que le facteur principal dans la formation de ces trois molécules est la présence de carbonates. Les carbonates auraient donc un impact notable sur les produits d'hydrolyse.

Quel rôle jouent les carbonates dans la production du glycérol, de l'homosérine et de l'acide crotonique ? Cette question complexe reste d'actualité, seules des hypothèses peuvent être émises. Les carbonates ont-ils un rôle protecteur/stabilisant de ces molécules ce qui permettrait donc leur détection ? Ou ce rôle protecteur/stabilisant s'applique t-il à des précurseurs permettant la formation de ces molécules qui, en l'absence de carbonates, auraient réagi différemment ? Ou induisent-ils tout simplement la production de ces précurseurs ? Si oui, pourquoi les carbonates ont-ils une « affinité » avec ces précurseurs ou



ces nouveaux produits d'hydrolyses en particulier, alors qu'il s'agit souvent de familles chimiques communes ?

Ces travaux soulèvent donc de nombreuses interrogations qui restent à ce jour sans réponse.

#### IV. 5. 3. 3. Discussion

Comme cela a été montré dans les deux sections précédentes (IV. 5. 3. 1 & IV. 5. 3. 2), les tholins sont très réactifs au contact d'hydrolyses basiques via l'incorporation de l'oxygène aboutissant à la formation de composés d'intérêts exobiologiques.

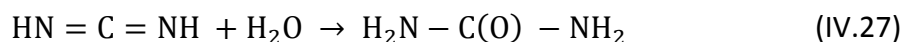
Comme l'ont montré plusieurs études précédentes, l'évolution chimique des tholins de Titan est plus efficace en présence d'ammoniaque que dans de l'eau pure (Neish et al. (2009), Ramirez et al. (2010), Poch et al. (2012)). De ce fait, il semblerait que le milieu basique des hydrolyses ait un rôle catalytique sur la formation de molécules d'intérêts exobiologiques. Ainsi, la présence d'ammoniaque sur Titan offre un milieu propice à l'évolution chimique des aérosols à sa surface.

L'urée est le composé majoritaire à l'issue de ces hydrolyses à la fois en absence et en présence de carbonates. Comme cela a été décrit précédemment, plusieurs acides aminés, acides carboxyliques et acides gras sont également produits. Toutefois, rappelons que ces expériences ont été réalisées pour des températures comprises entre 293 et 253 K alors que la température de surface de Titan est de 94 K. Les molécules identifiées lors de cette étude pourraient-elles malgré tout se former dans ces conditions de surface ? En effet, on peut imaginer que les cinétiques des nombreuses réactions aboutissant à la formation des différents composés à de telles températures seraient non seulement plus lentes mais auraient des contributions différentes les unes par rapport aux autres. Cependant, bien que ces résultats soient à prendre avec précaution, Ramirez et al. (2010) ont réalisé des études d'hydrolyses basiques à 96 K ce qui est proche des conditions surfaciques de Titan. Ils ont montrés que les produits d'hydrolyses sont toujours détectés à cette température. On peut donc imaginer que certaines des molécules synthétisées lors de nos expériences pourraient

également l'être à la surface de Titan, si toutes les conditions sont réunies notamment une remontée vers la surface d'un mélange eau-ammoniaque.

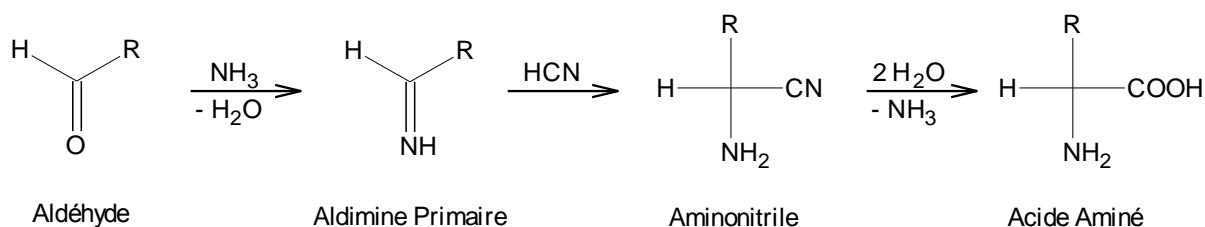
La production de certains des produits d'hydrolyses identifiés lors de ces expériences peut être expliquée par la nature chimique des tholins. En effet, comprendre les mécanismes réactionnels à l'origine de la formation des produits d'hydrolyses permet de déterminer les molécules potentiellement présentes dans la phase soluble des tholins et donc par extrapolation dans celle des aérosols de Titan.

Poch et al. (2012) ont proposé, par exemple, que l'urée serait formée à partir d'un groupement carbodiimide ( $-N=C=N-$ ) dont la présence est actuellement suspectée par Imanaka et al. (2004) via une attaque nucléophile (équation (IV.27).



Quant à la production d'acides aminés, deux voies réactionnelles peuvent être envisagées. La première a été découverte par Adolf Strecker (1850). Le mécanisme réactionnel se divise en trois étapes (Figure IV. 12) :

- Addition de l'ammoniaque ( $NH_3$ ) sur un aldéhyde ( $RCHO$ ) aboutissant à la formation d'une imine primaire ( $RCHNH$ ).
- Addition du cyanure d'hydrogène ( $HCN$ ) sur l'imine primaire pour former un aminonitrile ( $RCH(NH_2)CN$ ).
- Hydrolyse de la fonction nitrile ( $CN$ ) en acide carboxylique ( $COOH$ ) menant à la formation d'un acide aminé ( $NH_2CH(R)COOH$ ).

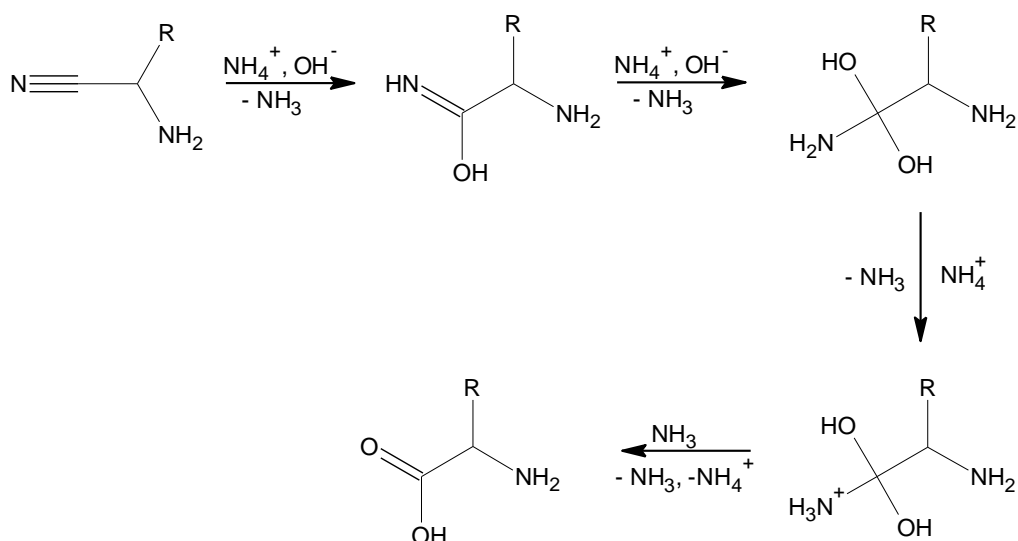


**Figure IV. 12 :** Schéma réactionnel de la formation d'acides aminés suivant la synthèse de Strecker.

*Crédit : Adapté de « Complete course in Astrobiology » (Cottin (2007))*

Néanmoins, cette voie fait intervenir une molécule déjà oxygénée. Or ce qui est intéressant ici est de déterminer un potentiel précurseur non oxygéné puisque la composition initiale des tholins comprend uniquement du carbone, de l'azote et de l'hydrogène.

C'est pourquoi, un autre schéma chimique a été étudié. Celui-ci débute avec un aminonitrile ( $RCH(NH_2)CN$ ) comme composé initial en milieu basique (Poch et al. (2012)). Cette famille chimique avait également été proposée auparavant pour décrire des mécanismes réactionnels aboutissant à la formation d'acides aminés en milieu acide (Nguyen (2007)). Les acides aminés pourraient être produits via l'hydrolyse de la fonction nitrile, puis par l'élimination d'une molécule d'ammoniaque ( $NH_3$ ) (Figure IV. 13).



**Figure IV. 13 :** Possible schéma réactionnel de la formation d'acides aminés via l'hydrolyse basique de tholins de Titan.

Crédit : adapté de Poch et al. (2012)

Néanmoins, il est supposé que les tholins seraient constitués d'hétéropolymères, en conséquence, le chemin réactionnel menant à la formation des acides aminés est potentiellement plus complexe (Thompson et Sagan (1989)). Cela impliquerait, entre autres, la réduction d'un imide (amide secondaire cyclique -  $RC(O)OC(NR')R$ ) suivie d'une hydrolyse.

En ce qui concerne les acides carboxyliques ( $RCOOH$ ), il est possible de reprendre le schéma réactionnel proposé par Poch et al. (2012), à la différence que cette fois-ci, la molécule de départ ne serait pas un aminonitrile mais tout simplement un nitrile ( $RCN$ ). Les fonctions

alcools (ROH), que l'on peut retrouver notamment chez l'homosérine, peuvent être obtenues par simple hydrolyse d'une fonction alcène (C=C). Cependant, la présence de double liaison au sein de nitriles aurait du engendrer davantage de molécules ayant une fonction alcool. Cela montre bien que ces hypothèses de mécanismes réactionnels sont à prendre avec beaucoup de précaution. Ces hypothèses pourraient être testées à partir de données futures, dans le cadre d'une nouvelle mission spatiale dédiée à Titan et notamment ses aérosols, par exemple.

Grâce à ces différents mécanismes réactionnels, il est possible de déterminer de potentiels précurseurs menant à la formation des différents produits d'hydrolyses en milieu basique (Tableau V. 10). Cette liste de précurseurs regroupe une majorité de nitriles. Or il a déjà été suggéré que les tholins pourraient être constitués de polymères ou d'oligomères d'HCN (Raulin (2005)). De plus, certains de ces précurseurs ont déjà été identifiés dans des tholins de Titan synthétisés à partir d'un mélange CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub> (5/95) tels que l'aminocétonitrile et le butanedinitrile (He and Smith (2014)).

Produits d'hydrolyses		Précurseurs potentiels	
Nom	Formule semi-développée	Nom	Formule semi-développée
Alanine	NH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-COOH	2-Aminopropionitrile	NH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CN
Glycine	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	Aminocétonitrile	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN
Urée	NH <sub>2</sub> -CO-NH <sub>2</sub>	Carbodiimide	NH=C=NH
Acide MéthylSuccinique	HOOC-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -COOH	2-Methylbutanedinitrile	NC-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CN
Acide α-Aminobutyrique	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )-COOH	2-Aminobutanenitrile	CH <sub>3</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )-CN
Acide Palmitique	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -COOH	Hexadecanenitrile	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>14</sub> -CN ?
β-Alanine	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	3-Aminopropanenitrile	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN
Acide Oxalique	HOOC-COOH	Oxalonitrile	NC-CN
Acide Succinique	HOOC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	Butanedinitrile	NC-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN
Acide γ-aminobutyrique	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -COOH	4-Aminobutanenitrile	NH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN
Acide Stéarique	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -COOH	Octadecanenitrile	CH <sub>3</sub> -(CH <sub>2</sub> ) <sub>16</sub> -CN ?
N-AcétylGlycine	CH <sub>3</sub> -CO-NH-CH <sub>2</sub> -COOH	-	?
Acide Aspartique	HOOC-CH(NH <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> -COOH	2-Aminobutanedinitrile	NC-CH(NH <sub>2</sub> )-CH <sub>2</sub> -CN
Glycérol	HOCH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> OH	-	?
Homosérine	HOCH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(NH <sub>2</sub> )-COOH	2-Aminobut-3-ènenitrile	CH <sub>2</sub> =CH-CH(NH <sub>2</sub> )-CN
Acide Crotonique	CH <sub>3</sub> -CH=CH-COOH	But-2-ènenitrile	CH <sub>3</sub> -CH=CH-CN

**Tableau IV. 10 :** Résumé des potentiels précurseurs menant à la formation des différents produits d'hydrolyses en milieu basique.

Ainsi cette base de données pourrait être utilisée comme indice des nouvelles molécules cibles à détecter soit au sein des aérosols de Titan (précurseurs potentiels) soit à la surface notamment dans les zones où se trouvent d'éventuels cryovolcans actifs (produits d'hydrolyses).

#### **IV. 6. Impact de la contamination sur les produits d'hydrolyse**

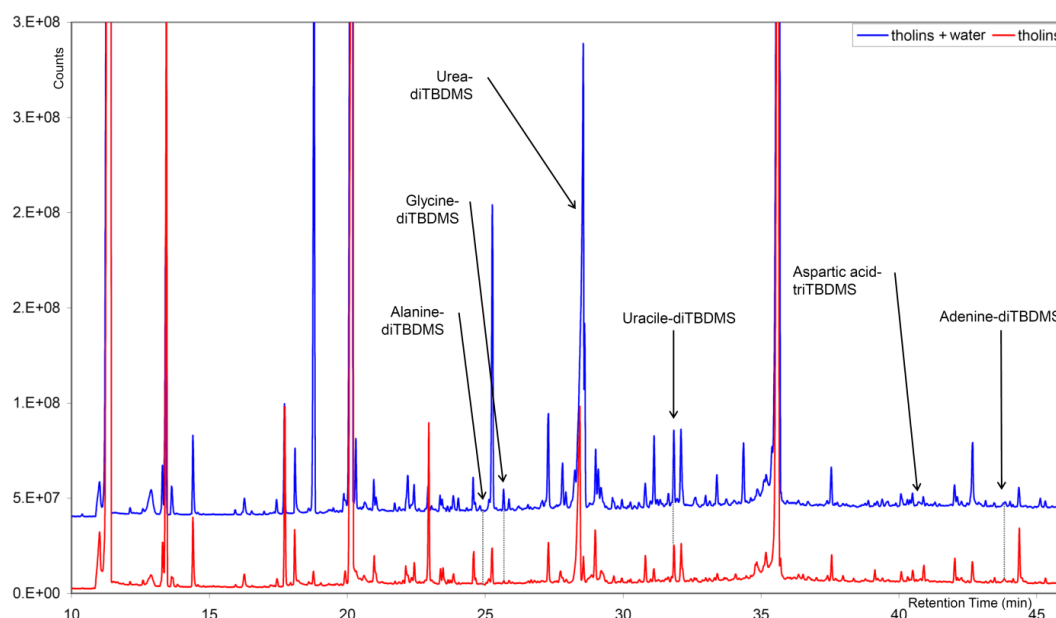
L'autre sujet abordé au cours de ce travail de thèse est l'impact que peut avoir la contamination en oxygène des tholins sur les produits d'hydrolyse. En effet, comme cela a été mentionné dans le chapitre II, avant la mise en place de la boîte à gants, le réacteur produisant les tholins était à l'air libre et les tholins étaient récupérés sous atmosphère terrestre ce qui a eu pour conséquence l'incorporation d'oxygène dans les tholins de Titan (Poch et al. (2012) (ceci est expliqué plus en détail dans la section qui suit). C'est cette étude qui a motivé l'élaboration d'un système de boîte à gants dans le but de protéger le dispositif expérimental PLASMA de l'atmosphère terrestre comme cela a été détaillé dans le chapitre II.

Le but ici est donc de vérifier si les produits d'hydrolyses détectés par Poch et al. (2012) sont bien dus à l'hydrolyse et ne résultent pas de la contamination éventuelle des tholins avant hydrolyse. Nous avons donc reproduit les expériences d'hydrolyse effectuées précédemment par Poch et al. (2012) avec les tholins synthétisés avec le nouveau dispositif PLASMA, donc en absence de contamination.

##### **IV. 6. 1. Contexte**

Bien que Poch et al. (2012) aient aussi synthétisé des tholins avec le dispositif PLASMA, des paramètres autres que l'existence de la boîte à gants étaient différents lors de leurs synthèses comme le débit du mélange gazeux  $N_2-CH_4$  qui était de 845 sccm (toutefois la fiabilité de cette valeur a été remise en question depuis) alors qu'aujourd'hui celui-ci est de 20sccm. La température de synthèse était également différente puisque Poch et al. (2012) ont fait leur synthèse à basse température tandis que les nouvelles synthèses ont été effectuée à température ambiante.

Sur les tholins contaminés, des hydrolyses basiques avec 25% en masse d'ammoniaque ont été réalisées afin de simuler les mêmes zones que dans cette étude (voir Poch et al. (2012)). Après 10 semaines d'évolution à 279K et 253K, la phase aqueuse a été séparée des tholins. Cette phase aqueuse a été analysée en CPG-SM après fonctionnalisation suivant le même protocole utilisé pendant ces travaux de thèse déjà décrits dans le paragraphe précédent. L'alanine, la glycine, l'urée, l'uracile, l'adénine et l'acide aspartique ont alors été identifiés. Néanmoins, l'alanine, la glycine et l'urée ont également été caractérisées pour des tholins qui n'ont pas été soumis à des hydrolyses comme le montre la Figure IV. 14 ce qui suggère bien une contamination par l'oxygène puisque le mélange initial ne contient théoriquement pas d'oxygène.



**Figure IV. 14 :** Chromatogramme des tholins hydrolysés (bleu) et non-hydrolysés (rouge) après fonctionnalisation au MTBSTFA.

*Crédit : Poch et al. (2012)).*

Le fait que ces molécules soient présentes dans les tholins non hydrolysés pose un réel problème de fiabilité de ces données. Bien que ces espèces soient en quantité plus importante dans les tholins hydrolysés que dans ceux qui ne l'ont pas été, il n'est pas possible de savoir si leur détection est due à leur présence initiale dans les tholins ou si réellement les hydrolyses induisent leur formation.

C'est pourquoi, les mêmes expériences ont été menées sur des tholins qui n'ont pas été pollués par l'atmosphère terrestre afin de déterminer si ces molécules organiques sont également produites quand des tholins « propres » sont hydrolysés.

## IV. 6. 2. Conditions expérimentales des nouveaux travaux

Les mêmes analyses qui avaient été menées lors de l'étude de Poch et al. (2012) ont été reproduites. 10 mg **de tholins synthétisés sans oxygène** ont été soumis à des hydrolyses basiques avec 25% en masse d'ammoniaque. Rappelons que précédemment les hydrolyses ont été réalisées avec une concentration d'ammoniaque plus faible. Or comme cela a été précisé précédemment, la fraction d'ammoniaque dans les solutions d'hydrolyses joue un rôle sur la réactivité des tholins. C'est pourquoi de nouvelles hydrolyses ont été réalisées en suivant scrupuleusement le protocole de Poch al. (2012) permettant ainsi une comparaison des résultats afin de quantifier l'impact de la contamination en oxygène sur les produits d'hydrolyses.

Les échantillons ont évolué pendant dix semaines à trois températures différentes: 283K, 279K et 253K comme le récapitule le Tableau IV. 11.

	Cette étude	Poch et al. (2012)
Solution d'hydrolyse	4mL NH <sub>4</sub> OH 25%	4mL NH <sub>4</sub> OH 25%
Température	283K, 279K, 253K	279K, 253K
Temps d'évolution	10 semaines	10 semaines

**Tableau IV. 11** : récapitulatif des conditions expérimentales appliquées sur des tholins synthétisés sous atmosphère neutre dans la BAG (cette étude) et ceux contaminés par l'atmosphère terrestre (Poch et al. (2012))

La phase aqueuse a ensuite été analysée par CPG-SM en suivant le même mode opératoire que celui décrit dans la partie IV. 5 concernant la fonctionnalisation et les paramètres appliqués au CPG-SM ce qui correspond aux mêmes conditions utilisées par Poch et al. (2012).

N'ayant pas changé les paramètres de la CPG-SM, la méthode d'identification et de quantification des produits d'hydrolyses décrite dans la partie IV. 5 peut également être utilisée pour ce cas d'étude.

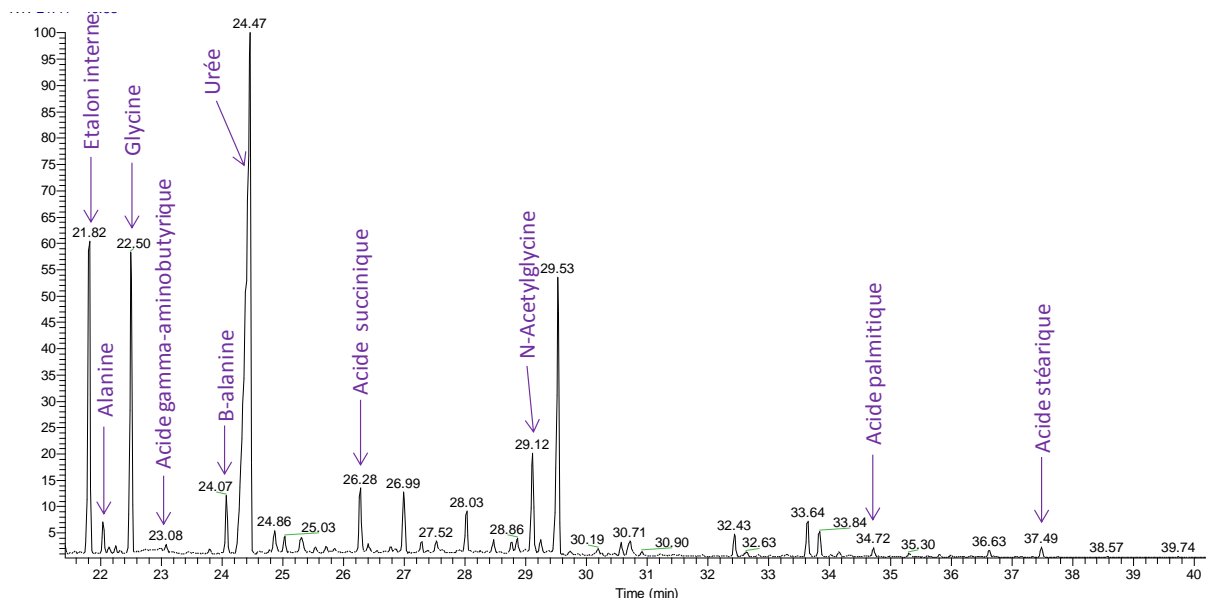
## IV. 6. 3. Résultats &amp; Discussion

Ces hydrolyses ont été réalisées avec les mêmes tholins que ceux utilisés pour l'étude de l'impact des carbonates et des sulfures sur les produits d'hydrolyses. Comme cela a été

mentionné dans la partie IV. 5. 3., aucune des molécules organiques identifiées après hydrolyse ni aucune molécule oxygénée n'a été détectée dans les tholins non-hydrolysés contrairement aux tholins utilisés dans l'étude de Poch et al. (2012), ce qui valide les résultats qui suivent.

#### IV. 6. 3. 1. Résultats concernant les nouvelles hydrolyses

La Figure IV. 15 montre le chromatogramme sur lequel apparaissent les molécules identifiées en CPG-SM après hydrolyse de tholins synthétisés sous atmosphère inerte dans la BAG.



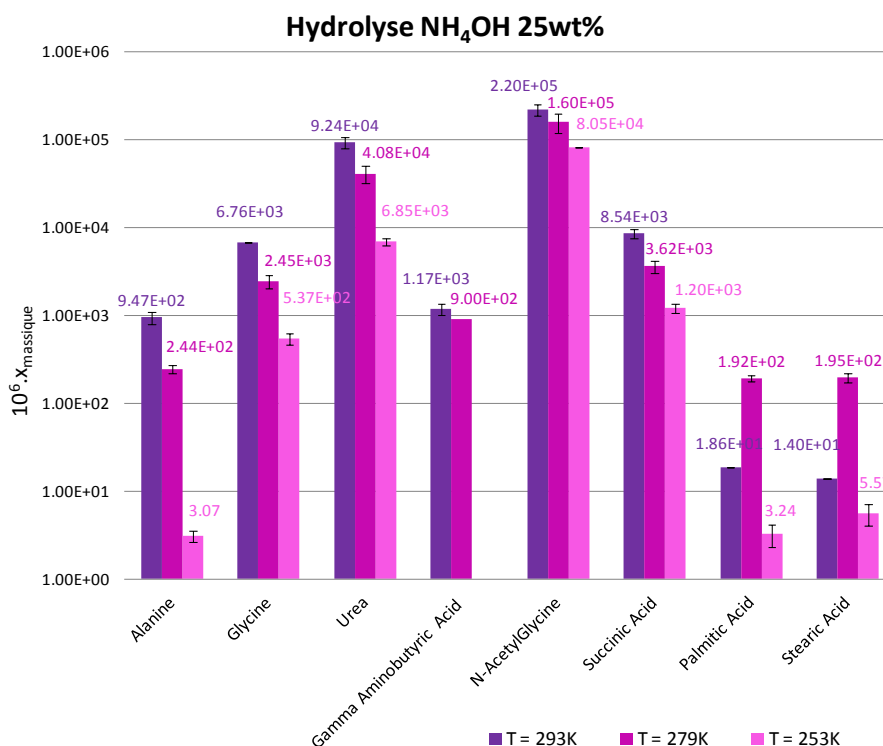
**Figure IV. 15 :** Chromatogramme associé à l'analyse des nouvelles hydrolyses réalisées sur des tholins synthétisés sous atmosphère inerte dans la BAG

Plusieurs acides aminés et acides carboxyliques ou encore des acides gras ont été caractérisés tels que l'alanine, la glycine, l'urée, le N-acétylglycine l'acide succinique, l'acide gamma-aminobutyrique, l'acide palmitique (acide hexadécanoïque) et l'acide stéarique (acide octadécanoïque).

Les rendements de production de ces molécules sont représentés sous forme d'histogramme sur la Figure IV. 16.



Celle-ci est tracée avec une échelle logarithmique et les rendements de production ont été multipliés par un facteur  $10^6$  afin de faciliter la lecture. Le code couleur fait référence aux différentes températures d'évolution (le rose représente la plus haute température et le bleu la plus basse).



**Figure IV. 16 :** Histogramme représentant les rendements de productions des tholins synthétisés sous atmosphère neutre dans la BAG

Le Tableau IV. 12 quant à lui résume les valeurs des rendements de production des différentes molécules caractérisées après hydrolyse des tholins synthétisés sous atmosphère inerte dans la BAG en suivant les mêmes conditions expérimentales que Poch et al. (2012) sans que ces valeurs aient été modifiées dans le but d'assurer la clarté de la Figure IV. 16.

	T= 283K		T= 279K		T= 253K	
	$x_{\text{massq}}$ (%)	Ecart-type (%)	$x_{\text{massq}}$ (%)	Ecart-type (%)	$x_{\text{massq}}$ (%)	Ecart-type (%)
Alanine	9.47E-02	1.57E-02	2.44E-02	2.61E-03	3.07E-04	4.32E-05
Glycine	6.76E-01	7.44E-03	2.45E-01	4.27E-02	5.37E-02	7.62E-03
Urée	9.24E+00	1.31E+00	4.08E+00	8.87E-01	6.85E-01	6.26E-02
Acide $\gamma$ -aminobutyrique	1.17E-01	1.63E-02	9.00E-02	2.09E-02	ND	ND
N-Acetyl glycine	2.20E+01	3.13E+00	1.60E+01	4.00E+00	8.05E+00	1.20E+00
Acide Succinique	8.54E-01	1.05E-01	3.62E-01	6.05E-02	1.20E-01	1.41E-02
Acide Palmitique	1.86E-03	0.00E+00	1.92E-02	1.49E-03	3.24E-04	9.33E-05
Acide Stearique	1.40E-03	0.00E+00	1.95E-02	2.30E-03	5.57E-04	1.49E-04

**Tableau IV. 12 :** récapitulatif des rendements de production de l'alanine, la glycine, l'urée, le N-acétylglycine l'acide succinique, l'acide gamma-aminobutyrique, l'acide palmitique (acide hexadécanoïque) et l'acide stéarique (acide octadécanoïque) issues de l'hydrolyses des tholins synthétisés sous atmosphère inerte dans la BAG en suivant les mêmes conditions expérimentales que Poch et al. (2012). (ND= non détecté)

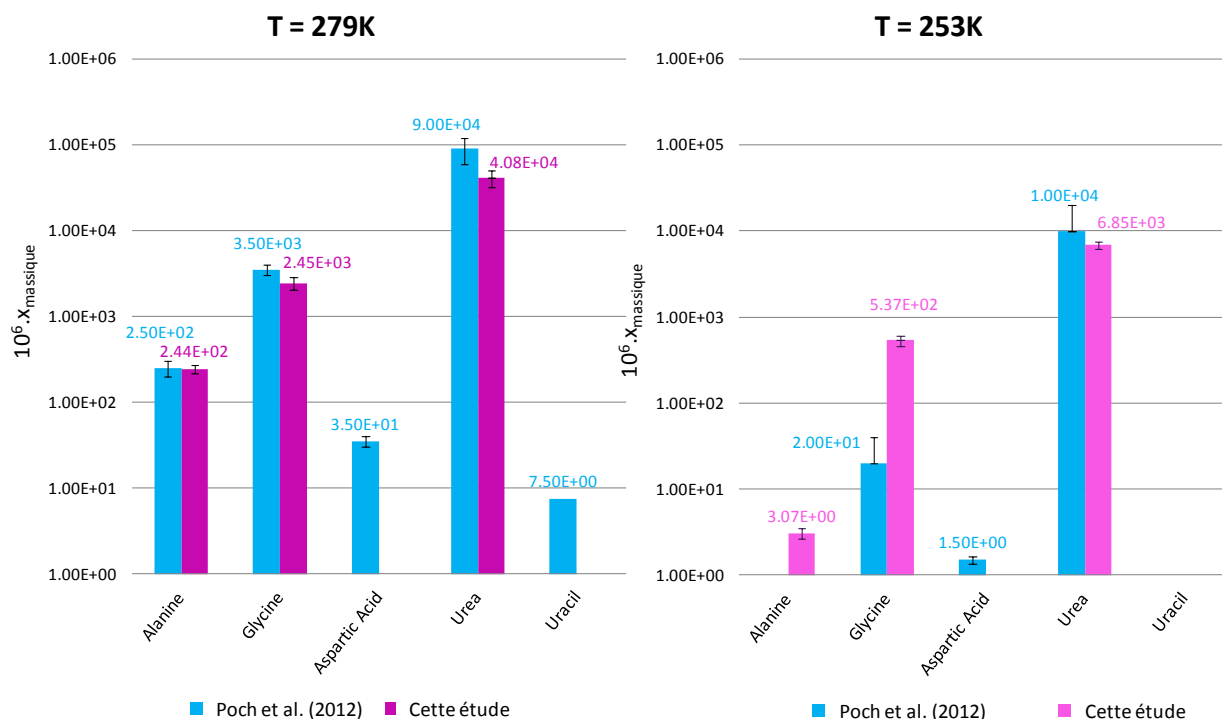
Pour certaines molécules, au vu des rendements de production associées aux températures d'évolution, la loi cinétique d'Arrhénius est qualitativement respectée (l'alanine, la glycine, l'urée, le N-acétylglycine, l'acide gamma-aminobutyrique et l'acide succinique) alors que pour deux acides carboxyliques ce n'est pas le cas (l'acide palmitique et l'acide stéarique). Cette tendance est difficile à expliquer. Toutefois, on peut noter que la production la plus importante pour ces deux acides est observée pour la même température à 279K. S'il y avait eu un problème avec le conditionnement de l'échantillon à cette température, cette tendance aurait du se répercuter pour chaque composé ce qui n'est pas le cas. Le plus surprenant c'est que cela concerne uniquement deux composés et que ceux-ci sont de la même famille chimique. Ils appartiennent en particulier à celle des acides gras dont la particularité est de posséder une longue chaîne carbonée (16C et 18C) en comparaison avec l'acide succinique (4C).

Il s'agit d'un système complexe en terme de mécanistique, ainsi, la cinétique et/ou la catalyse ne varie pas de la même façon avec la température selon les espèces considérées. Cette variation des rendements de production de ces deux acides gras démontre bien la complexité de notre système que l'on n'arrive pas à expliquer.

#### IV. 6. 3. 2. Comparaison avec Poch et al. (2012) & Discussion

Nous avons comparé ces résultats avec ceux obtenus par Poch et al. (2012) afin d'évaluer l'impact de la contamination en oxygène des tholins sur leur évolution chimique pendant l'hydrolyse c'est-à-dire sur la nature des produits d'hydrolyse ainsi que leur taux de production.

La Figure IV. 17 montre à la fois les molécules formées pendant l'hydrolyse de tholins synthétisés dans la BAG (cette étude – rose) et hors BAG (Poch et al. (2012) – bleu) pour deux températures d'évolution différentes, à 279K (gauche) et à 253K (droite). Comme pour la Figure IV. 16, l'axe des ordonnées est représenté par une échelle logarithmique et les rendements de production ont été multipliés par un facteur  $10^6$  dans un souci de clarté de la figure.



**Figure IV. 17 :** Histogrammes comparatifs représentant les rendements de productions des tholins synthétisés sous atmosphère neutre dans la BAG (cette étude) et ceux contaminés par l'atmosphère terrestre (Poch et al. (2012)) pour deux températures différentes : 279K (gauche) et 253K (droite).

Les molécules détectées par Poch et al. (2012) sont l'alanine, la glycine, l'acide aspartique, l'urée, l'uracile ainsi que l'adénine. Ce dernier produit n'est pas reporté sur la Figure IV. 17 car les rendements de production n'étaient pas disponibles.

Comme précédemment, le Tableau IV. 13 récapitule les valeurs des rendements de productions à la fois celles concernant les nouvelles analyses mais aussi celles de Poch et al. (2012) sans que ces valeurs ait été ajustées afin de rendre plus lisible la Figure IV. 17.

La première observation qu'il est possible de faire est que les hydrolyses de Poch et al. (2012) induisent la formation de l'uracile, l'adénine et de l'acide aspartique ce qui n'est pas le cas concernant les nouvelles hydrolyses. Au contraire, le N-acétylglycine, l'acide gamma-aminobutyrique, l'acide succinique, l'acide palmitique et l'acide stéarique sont quant à eux formés lors des nouvelles expériences et non à partir de celles de Poch et al. (2012) c'est-à-dire lorsque les hydrolyses sont réalisées sur des tholins non contaminés par de l'oxygène.

	T= 279K		T= 253K	
	Cette étude	Poch et al. (2012)	Cette étude	Poch et al. (2012)
Alanine	2.44E-02	2.50E-02	3.07E-04	ND
Glycine	2.45E-01	3.50E-01	5.37E-02	2.00E-03
Urée	4.08E+00	9.00E+00	6.85E-01	1.00E+00
Acide $\gamma$ -aminobutyrique	9.00E-02	ND	ND	ND
N-Acetylglycine	1.60E+01	ND	8.05E+00	ND
Acide Succinique	3.62E-01	ND	1.20E-01	ND
Acide Palmitique	1.92E-02	ND	3.24E-04	ND
Acide Stearique	1.95E-02	ND	5.57E-04	ND
Acide Aspartique	ND	3.50E-03	ND	1.50E-04
Uracile	ND	7.50E-04	ND	0.00E+00
Adénine	ND	D	ND	D

**Tableau IV. 13 :** Récapitulatif des rendements de production de l’alanine, la glycine, l’urée, le N-acétylglycine, l’acide succinique, l’acide gamma-aminobutyrique, l’acide palmitique, l’acide stéarique, l’acide aspartique, l’uracile et l’adénine issues de l’hydrolyses des tholins synthétisés sous atmosphère inerte dans (cette étude) et en dehors (Poch et al. (2012)) de la BAG en suivant les mêmes conditions expérimentales que Poch et al. (2012). (ND= non détecté ; D = détectée mais pas de valeurs disponibles)

On peut également constater que pour l’alanine et la glycine, les rendements de production sont similaires à ceux obtenus avec ces nouveaux travaux alors que pour l’urée, il peut y avoir jusqu’à un facteur deux de différence entre les deux études.

Une possible explication associée à ces observations est la possibilité que les précurseurs de ces nouveaux produits d’hydrolyse aient réagi avec l’oxygène issu de la contamination, inhibant ainsi leur production.

Toutefois cette contamination des tholins seuls démontre la forte réactivité des tholins avec n’importe quelle source d’oxygène. Ce qui montre que les aérosols de Titan, en traversant l’atmosphère, pourraient réagir avec des molécules oxygénées tels que le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et la vapeur d’eau (H<sub>2</sub>O) qui ont été détectés dans l’atmosphère avec des concentrations allant de l’ordre du ppb pour les deux derniers à la dizaine de ppm pour CO (Coustenis et al. (2007), de Kok et al. (2007a)). Ceci aurait un effet sur leur composition chimique et ainsi sur leur propriétés optiques mais également sur la nature, la diversité et la quantité des molécules d’intérêts exobiologiques formées.

## IV. 7. Conclusions

Dans ce chapitre, après avoir exposé les divergences sur la question de la présence de cryovolcanisme actif et/ou passé à la surface de Titan, une composition chimique inédite

possible de l'océan interne et donc par extension celle du cryomagma a été déterminée. Celui-ci serait composé d'un mélange d'eau-ammoniaque (5wt%) dont les espèces mineures majoritaires seraient les anions hydrogénosulfures ( $\text{HS}^-$ ) et carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ).

Afin d'estimer si l'interaction entre les aérosols de Titan avec le cryomagma aboutit à la production de molécules d'intérêts exobiologiques, des tholins de Titan, synthétisés grâce au dispositif PLASMA, ont été soumis à différentes hydrolyses basiques. Ces hydrolyses incluant cette nouvelle composition chimique potentielle du cryomagma ont évolué pendant 10 semaines à trois températures différentes : 293K, 279K et 253K. Après une phase d'extraction des sels présents dans la phase aqueuse des hydrolyses suivie d'une étape de fonctionnalisation, les produits de ces hydrolyses ont été analysés en Chromatographie en Phase Gazeuse couplée à un Spectromètre de Masse (CPG-SM).

Seules les hydrolyses contenant le mélange eau-ammoniaque seul et le mélange eau-ammoniaque en présence de carbonates ont été étudiées en détail. Les tholins « propres » de Titan sont très réactifs vis-à-vis de l'hydrolyse basique qui aboutit à la formation de molécules d'intérêts exobiologiques notamment des acides aminés, des acides carboxyliques et de l'urée. Les rendements de production ont été calculés pour toutes les molécules identifiées en CPG-SM fournissant ainsi une nouvelle base de données des produits d'hydrolyse associée aux nouvelles conditions expérimentales mises en place pour cette étude. De plus, il a été mis en évidence que la présence de carbonates a une influence sur les rendements de production en plus de la nature des molécules produites. En effet, l'impact des carbonates sur les produits d'hydrolyses se traduit par l'inhibition de la production de certaines molécules et au contraire la formation de nouvelles molécules d'intérêt exobiologique.

Cependant, le rôle des carbonates n'est pas explicitement compris à ce jour. Seules quelques hypothèses ont été avancées.

En outre, l'étude des possibles voies réactionnelles menant à la formation de l'ensemble de produits d'hydrolyses a permis d'établir une liste des précurseurs potentiels de la synthèse de celles-ci. Ainsi cette liste pourrait être utilisée comme base de données de molécules cibles (ou du moins des familles chimiques/groupements fonctionnels) à

rechercher/détecter au sein des aérosols ou à la surface de Titan avec les données acquises avec la mission Cassini-Huygens ou pour une prochaine mission spatiale dédiée à Titan.

D'autre part, en parallèle de l'étude de l'impact des carbonates sur les produits d'hydrolyse, l'impact de la contamination en oxygène des tholins pendant leur synthèse sur les produits d'hydrolyses a également été étudié lors de ce travail de thèse. En effet, en reproduisant les conditions expérimentales d'une étude réalisée sur des tholins contaminés mais cette fois-ci sur des tholins « propres », il a été possible d'évaluer la contribution de la contamination sur les produits d'hydrolyses. La contamination des tholins semble engendrer la production de molécules qui sans la contamination n'auraient pas été synthétisées. Et au contraire, cette même contamination empêcherait la formation d'autres molécules d'intérêts exobiologiques. De plus, il apparaît également qu'elle favoriserait la production de l'urée, qui reste le principal produit de tous les types d'hydrolyses confondus. Les observations concernant les nouveaux produits d'hydrolyses nous amènent à penser que les précurseurs de ces molécules pourraient avoir réagi avec l'oxygène issu de la contamination et ainsi leur production pourrait avoir été inhibée.

Toutefois, cette comparaison montre bien que si les aérosols de Titan réagissent avec des molécules oxygénées telles que le monoxyde de carbone (CO), le dioxyde de carbone (CO<sub>2</sub>) et la vapeur d'eau (H<sub>2</sub>O) qui ont été détectés dans l'atmosphère, leur évolution chimique à la surface induirait la production de produits d'hydrolyses différents aussi bien en terme de variété de famille chimique qu'en terme de diversité au sein même d'une famille chimique.

Quant à l'étude de l'impact de la présence des sulfures sur les produits d'hydrolyses, celle-ci est abordée dans les conclusions générales et perspectives de ce manuscrit de thèse.



## Conclusions générales & Perspectives

Les trois objectifs principaux de ce travail de thèse étaient :

- L'étude des propriétés optiques des aérosols de Titan via l'écriture d'une revue critique des publications concernant leurs indices de réfraction et via la détermination expérimentale d'une matrice de diffusion.
- L'étude des possibles évolutions chimiques des aérosols organiques de Titan une fois qu'ils ont atteint la surface, notamment des zones qui abriteraient des cryovolcans.
- Afin de répondre à ces deux objectifs majeurs, une étape en amont était nécessaire : la synthèse d'analogues des aérosols de Titan (aussi nommé « tholins ») non contaminés en oxygène dans le but de contrôler leur composition chimique, paramètre essentiel aux deux études citées précédemment.

En laboratoire, la seule possibilité d'étudier expérimentalement les aérosols de Titan est de produire et de disposer d'analogues de ces derniers puisque nous n'avons pas accès pour l'instant aux aérosols de Titan.

### ***Synthèse d'analogues des aérosols de Titan (tholins)***

Les analogues des aérosols de Titan utilisés afin de mener les différentes études relatives à ce travail de thèse ont été synthétisés avec le dispositif expérimental PLASMA à partir d'un mélange gazeux initial composé de 2% de méthane ( $\text{CH}_4$ ) et 98% d'azote moléculaire ( $\text{N}_2$ ) représentatif de la composition moyenne de l'atmosphère de Titan. Comme l'indique son nom, la source énergétique appliquée au mélange gazeux est un plasma froid.

Toutefois, ce dispositif seul était sujet à une contamination par l'atmosphère du laboratoire produisant alors des tholins contenant, entre autres, de l'oxygène (O) alors que le mélange gazeux initial est composé uniquement de carbone (C), d'azote (N) et d'hydrogène (H). Par conséquent, le premier objectif de ces travaux, essentiel pour la suite, était d'éradiquer cette contamination. Afin de remédier à ce problème, le dispositif expérimental a été



amélioré via la mise en place d'une boîte à gants (BAG) qui intègre l'ensemble du système et permet également l'alimentation du piège cryogénique pour effectuer des synthèses à basse température, plus représentatives des conditions thermiques de l'atmosphère de Titan. Après avoir pris le contrôle de l'ensemble des paramètres de ce nouvel outil, la synthèse de tholins « propres » fut effective permettant d'assurer la fiabilité des résultats obtenus à partir des différentes expériences réalisées sur ces derniers, en particulier ceux relatifs à l'étude de l'évolution chimique des aérosols de Titan à la surface.

### ***Les propriétés optiques des aérosols de Titan***

Le second objectif était l'étude des propriétés optiques des aérosols de Titan. En effet, ceux-ci jouent un rôle déterminant dans le transfert radiatif (McKay et al. (1989, 1991)), la dynamique atmosphérique, le climat (Rannou et al. (2002)), la composition et les propriétés atmosphériques et surfaciques. De ce fait, en plus d'obtenir des informations concernant leur rôle sur ces différents éléments, quantifier leur capacité absorbante et diffusante pourrait permettre de mieux interpréter un certain nombre de données obtenues dans le cadre de la mission Cassini-Huygens.

Dans ce but, deux approches distinctes ont été suivies. La première fut de faire un bilan critique concernant les différentes études qui ont été réalisées afin de caractériser les indices de réfractions des aérosols de Titan expérimentalement et théoriquement à partir de données d'observations au travers de la rédaction d'un article de revue. En effet, parmi les différents paramètres décrivant les propriétés optiques des aérosols de Titan, ces derniers sont les plus investigués. La deuxième consistait en la détermination expérimentale d'une matrice de diffusion pour l'ensemble des angles de diffusion.

En ce qui concerne les indices de réfraction des aérosols organiques de Titan, en plus d'avoir mis en évidence les paramètres expérimentaux jouant un rôle sur la partie imaginaire ( $k$ ) de l'indice de réfraction, dans les domaines spectraux les plus étudiés et ceux les moins ou peu explorés, cette revue a exposé certaines études qui se détachent des autres en représentant au mieux les données d'observations. Cependant, les données d'observations ne sont pas assez nombreuses ce qui pose un problème dans l'interprétation des données

expérimentales. En effet, la présence et/ou absence de certaines signatures spectrales observées à partir des données expérimentales ou observationnelles ne peuvent être discutées finement du fait du manque de contraintes. De plus, selon l'altitude considérée, les propriétés optiques des aérosols ne sont pas les mêmes, or pour un même domaine spectral, seule une altitude est représentée avec les données d'observations. Or chaque type de tholins synthétisés à partir de conditions expérimentales différentes peut être représentatif d'une altitude en particulier. Cet aspect ne peut être pris en compte dans les discussions au vu du nombre limité de données théoriques/observationnelles disponibles à ce jour. Or bien représenter les indices de réfraction, en particulier sa partie imaginaire, est essentiel puisqu'il est l'un des paramètres d'entrée requis par la plupart des modèles servant à l'interprétation des données d'observation, notamment celles de Cassini-Huygens. Dans ce but, comme le précise cet article de revue, certains domaines spectraux ont besoin d'être davantage investigués aussi bien au niveau expérimental qu'au niveau théorique et/ou observationnel.

La deuxième approche suivie dans le but d'étudier les propriétés optiques des aérosols organiques de Titan consistait à déterminer une matrice de diffusion pour une large gamme d'angles de diffusion. Deux éléments de cette matrice ont été déterminés dans des conditions de diffusion simple pour des angles de diffusions allant de 3 à 177° et pour deux longueurs d'ondes différentes (488 nm (bleu) et 647 nm (rouge)) avec l'appareil développé par l'Institut d'Astronomie d'Andalousie (IAA). Ces deux paramètres sont la fonction de phase ( $F_{11}$ ) et le degré de polarisation linéaire ( $-F_{12}/F_{11}$ ).

Les principaux résultats de cette étude sont :

- Les mesures de la fonction de phase indiquent que les tholins sont composés de grosses particules.
- Les mesures du degré de polarisation linéaire indiquent la présence de larges particules compactes et irrégulières. Elles montrent également que les tholins ne sont pas constitué d'agrégats contrairement à ce que prédisent les données d'observation de Titan concernant les aérosols.

- La fonction de phase reproduit bien en laboratoire les données acquises avec l'instrument DISR présent à bord de l'atterrisseur Huygens, en particulier dans le bleu et pour des altitudes inférieures à 80 km.
- La polarisation mesurée sur les tholins n'est pas cohérente avec celle observée pour les aérosols de Titan pour toutes les altitudes étudiées.

Il a donc été montré que les tholins synthétisés avec l'expérience PLASMA à température ambiante ne sont pas représentatifs optiquement des aérosols de Titan, en particulier du fait de leur forme en non-agrégat.

C'est pourquoi il semble plus adapté de reproduire ces mesures sur des tholins synthétisés à basse température par exemple puisqu'il apparaît que ces derniers présentent une forme en agrégats constitués de petits monomères. Néanmoins, au vu des quantités de tholins nécessaires pour ces mesures, sa mise en œuvre sera plus longue et fera appel à des tholins issus d'un plus grand nombre de campagnes de synthèse différentes.

De plus, une modification du système de génération des tholins pour les mesures optiques est nécessaire dans le but de préserver, dorénavant, la forme initiale de particules constituant les tholins.

### ***Les possibles évolutions chimiques des aérosols de Titan à la surface***

Et enfin le troisième et dernier objectif de ces travaux de thèse était l'étude des possibles évolutions chimiques des aérosols de Titan quand ceux-ci atteignent la surface et entrent en interaction avec les structures géologiques qui y sont présentes. Parmi ces structures, une a retenu notre attention, les cryovolcans. Bien que leur présence soit controversée, la composition chimique du cryomagma qui en résulte serait directement liée à celle du potentiel océan interne. Dans un premier temps, une composition chimique inédite a été déterminée à savoir un mélange d'eau-ammoniaque (5wt%) dont les espèces mineures prépondérantes seraient les anions carbonates ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) et hydrogénosulfures ( $\text{HS}^-$ ). Ces composés ont été intégrés sous forme de sels aux différentes hydrolyses basiques auxquelles ont été soumis les tholins synthétisés avec le dispositif expérimental PLASMA permettant ainsi de simuler la présence d'un tel mélange à la surface de Titan. Ces hydrolyses ont évolué pendant 10 semaines à trois températures différentes puis les sels ont été extraits de la solution aqueuse permettant ainsi son analyse en Chromatographie en Phase Gazeuse

couplée à un Spectromètre de Masse (CPG-SM) après une phase fonctionnalisation au MTBSTFA.

Cependant, la phase d'extraction n'a pas été possible pour les hydrolyses contenant des sulfures, c'est pourquoi seuls les résultats concernant les hydrolyses ne contenant pas ces derniers ont été présentés dans ce manuscrit. Autrement dit, il a seulement été possible d'analyser les hydrolyses incluant uniquement un mélange eau-ammoniaque et également celles en présence de carbonates permettant d'étudier l'impact de la présence des carbonates sur la nature des produits d'hydrolyses. L'hydrolyse basique de tholins induit la formation de nombreuses molécules d'intérêts exobiologiques telles que des acides aminés, des acides carboxyliques et de l'urée. Nous avons ainsi mis en évidence que la présence des carbonates jouait un rôle important non seulement sur la nature des produits formés mais aussi sur leur rendement de production. Néanmoins, le rôle exact des carbonates sur les produits d'hydrolyses reste mal compris, seules quelques hypothèses ont été formulées.

Une question se pose, ces espèces produites à l'issue des hydrolyses, ont-elles un temps de vie assez long pour être détectée à la surface de Titan ? En effet, si comme l'ont montré Ramirez et al. (2010) ces espèces peuvent également être formées aux basses températures qui règnent à la surface de Titan, si leur temps de vie est trop court du fait des conditions de surface notamment en termes de rayonnement, celles-ci ne pourront être observées. C'est pourquoi il serait intéressant d'étudier leur temps de vie à la surface en laboratoire par exemple en mettant en place des expériences de dégradation de la matière qui s'appuieraient sur la connaissance actuel du flux énergétique qui atteindrait la surface et qui pourrait donc détruire ces molécules. Une des sources énergétiques arrivant à la surface et qui pourrait être simulée en laboratoire sont les rayons cosmiques de haute énergie, dont le flux serait toutefois relativement faible ( $1 \text{ particule/cm}^2/\text{jour}$ ) pour une énergie élevée de l'ordre de plusieurs GeV (Capone et al. (1983), Molina-Cuberos et al. (1999)).

De plus, plusieurs voies réactionnelles ont été proposées dans le but de déterminer les précurseurs potentiels qui seraient responsable de la formation des produits d'hydrolyses. Ainsi une base de données concernant la présence potentielle d'espèces azotées est disponible et pourrait être utilisée comme liste de molécules cibles à détecter au sein des

tholins et des aérosols de Titan. Ce type de travail fait déjà l'objet de plusieurs études en utilisant divers instruments analytiques comme la spectroscopie UV, la spectroscopie IR, la fluorescence UV, l'analyse élémentaire, la spectroscopie de masse, la pyrolyse-chromatographie et la RMN. Toutefois, cela aboutit rarement à l'identification de la structure complète de molécules à l'exception d'études récentes réalisées en RMN sur des tholins (par exemple He et al. (2012) et He and Smith (2013, 2014)) qui ont mené à l'identification de plusieurs composés azotés dont deux qui font partie de la base de données établie pendant ce travail de thèse.

En parallèle, l'étude de l'impact de la contamination en oxygène des tholins sur les produits d'hydrolyses a été menée. Après avoir soumis les tholins « propres » à des hydrolyses préparées dans les mêmes conditions que celles réalisées sur des tholins synthétisés avec l'ancien dispositif PLASMA et donc contaminés par de l'oxygène, ces hydrolyses ont été analysées en CPG-SM. Il a été mis en évidence que la contamination en oxygène des tholins aurait un impact sur la nature des produits d'hydrolyses et qu'elle favoriserait la formation d'un composé en particulier, l'urée. Ces résultats, notamment la production de nouvelles molécules d'intérêts exobiologiques en l'absence de contamination, indiqueraient que les précurseurs à ces nouveaux produits pourraient avoir réagi avec l'oxygène empêchant ainsi leur formation. De ce fait, cette étude souligne que la composition initiale des tholins a un réel impact sur la nature des produits formés. En conséquence, si les aérosols de Titan incorporent de l'oxygène avant d'atteindre la surface, les molécules qui résulteraient de l'interaction de ces derniers avec le cryomagma à la surface seraient différentes. Cependant, cette étude ne permet pas d'évaluer quantitativement cette différence puisque sur Titan les espèces atmosphériques oxygénées sont présentes en plus faibles quantités que sur Terre et donc par extension dans l'atmosphère du laboratoire. Afin d'évaluer quels types de molécules pourraient être produites à la surface de Titan si les aérosols incorporent de l'oxygène, il faudrait synthétiser des tholins en ajoutant dans le mélange gazeux une quantité d'une ou plusieurs espèces oxygénées qui soit représentative des abondances atmosphériques de Titan. Puis soumettre ces tholins dont l'incorporation de l'oxygène a été contrôlée aux mêmes hydrolyses basiques puis comparer la nature et la quantité des produits formés. Des expériences utilisant le plasma intègrent déjà cette composante en

introduisant du monoxyde de carbone (CO) au mélange gazeux initial avec des concentrations qui varient (voir par exemple Fleury et al. (2014)).

Et enfin pour finir revenons au cas des sulfures, présents dans deux des hydrolyses basiques utilisées sur des tholins « propres », dont les résultats n'ont pu être présentés dans ce manuscrit. Rappelons que, contrairement aux carbonates, la phase d'extraction des sels permettant la fonctionnalisation des molécules présentes et donc leur identification en CPG-SM n'a pu être mise en œuvre avec succès. L'utilisation seule d'une résine à échange de cation n'était pas efficace tout comme l'utilisation seule d'une résine à échange d'anions ou de la combinaison des deux. C'est pourquoi, après plusieurs mois de tests de différents protocoles, l'analyse en CPG-SM a été abandonnée au profit d'une autre voie analytique : la chromatographie liquide à haute performance (HPLC). Le point positif de cette méthode est que, comme son nom l'indique, l'analyse se fait en phase liquide de ce fait, la présence de sels ne devrait empêcher la détection des produits d'hydrolyses. Bien que la détection des acides aminés requiert également une étape de fonctionnalisation celle-ci est aussi réalisée en phase aqueuse permettant la dissolution des sels. Des premiers tests préliminaires concernant le protocole à appliquer que ce soit pour l'étape de fonctionnalisation ou afin de déterminer le gradient de solvants à appliquer, dans le but d'obtenir une bonne séparation des différents composés constituant un mélange complexe, ont été réalisés. Les résultats semblent encourageants, malheureusement d'importantes pannes techniques m'ont empêché de poursuivre cette voie prometteuse dans le cadre de cette thèse. Toutefois, l'HPLC semble être la voie à investiguer afin d'étudier l'impact des sulfures sur la nature des molécules d'intérêts exobiologiques produites à l'issue d'hydrolyses basiques.

Ainsi ce travail de thèse fournit de précieuses informations permettant de mieux appréhender la chimie organique complexe au sein d'un environnement planétaire extraterrestre. Les résultats pourront contribuer à l'interprétation des mesures faites dans le cadre de futures missions spatiales, dont certaines sont déjà en préparation.



## Références

Alcouffe, G., Cavarroc, M., Cernogora, G., Ouni, F., Jolly, A., Boufendi, L., Szopa, C., **2010**. *Capacitively coupled plasma used to simulate Titan's atmospheric chemistry*. Plasma Sources Science & Technology 19.

Anderson, C.M., Samuelson, R.E., **2011**. *Titan's aerosol and stratospheric ice opacities between 18 and 500  $\mu\text{m}$ : Vertical and spectral characteristics from Cassini CIRS*. Icarus 212, 762-778.

Bar-Nun, A., Kleinfeld, I., Ganor, E., **1988**. *Shape and optical properties of aerosols formed by photolysis of acetylene, ethylene, and hydrogen cyanide*. Journal of Geophysical Research: Atmospheres 93, 8383-8387.

Barnes, J.W., Brown, R.H., Turtle, E.P., McEwen, A.S., Lorenz, R.D., Janssen, M., Schaller, E.L., Brown, M.E., Buratti, B.J., Sotin, C., Griffith, C., Clark, R., Perry, J., Fussner, S., Barbara, J., West, R., Elachi, C., Bouchez, A.H., Roe, H.G., Baines, K.H., Bellucci, G., Bibring, J.P., Capaccioni, F., Cerroni, P., Combes, M., Coradini, A., Cruikshank, D.P., Drossart, P., Formisano, V., Jaumann, R., Langevin, Y., Matson, D.L., McCord, T.B., Nicholson, P.D., Sicardy, B., **2005**. *A 5-micron-bright spot on Titan: Evidence for surface diversity*. Science 310, 92-95.

Barnes, J.W., Brown, R.H., Radebaugh, J., Buratti, B.J., Sotin, C., Le Mouélic, S., Rodriguez, S., Turtle, E.P., Perry, J., Clark, R., Baines, K.H., Nicholson, P.D., **2006**. *Cassini observations of flow-like features in western Tui Regio, Titan*. Geophys. Res. Lett. 33, L16204.

Barnes, J.W., Soderblom, J.M., Brown, R.H., Buratti, B.J., Sotin, C., Baines, K.H., Clark, R.N., Jaumann, R., McCord, T.B., Nelson, R., Le Mouélic, S., Rodriguez, S., Griffith, C., Penteado, P., Tosi, F., Pitman, K.M., Soderblom, L., Stephan, K., Hayne, P., Vixie, G., Bibring, J.-P., Bellucci, G., Capaccioni, F., Cerroni, P., Coradini, A., Cruikshank, D.P., Drossart, P., Formisano, V., Langevin, Y., Matson, D.L., Nicholson, P.D., Sicardy, B., **2009**. *VIMS spectral*



*mapping observations of Titan during the Cassini prime mission. Planetary and Space Science* 57, 1950-1962.

Béghin, C., Randriamboarison, O., Hamelin, M., Karkoschka, E., Sotin, C., Whitten, R.C., Berthelier, J.-J., Grard, R., Simões, F., **2012**. *Analytic theory of Titan's Schumann resonance: Constraints on ionospheric conductivity and buried water ocean. Icarus* 218, 1028-1042.

Bellucci, A., **2008**. *Analyse d'occultations solaires et stellaires par Titan observées par l'instrument Cassini/VIMS. Université Paris VI - Pierre et Marie Curie*, p. 249.

Bellucci, A., Sicardy, B., Drossart, P., Rannou, P., Nicholson, P.D., Hedman, M., Baines, K.H., Burrati, B., **2009**. *Titan solar occultation observed by Cassini/VIMS: Gas absorption and constraints on aerosol composition. Icarus* 201, 198-216.

Benilan, Y., Andrieux, D., Khlifi, M., Bruston, P., Raulin, F., Guillemin, J.C., CossartMagos, C., **1996**. *Temperature dependence of HC3N, C6H2, and C4N2 mid-UV absorption coefficients. Application to the interpretation of Titan's atmospheric spectra. Astrophysics and Space Science* 236, 85-95.

Boccara, A.C., Fournier, D., Jackson, W., Amer, N.M., **1980**. *Sensitive Photothermal Deflection Technique for Measuring Absorption in Optically Thin Media. Optics Letters* 5, 377-379.

Broadfoot, A.L., Sandel, B.R., Shemansky, D.E., Holberg, J.B., Smith, G.R., Strobel, D.F., McConnell, J.C., Kumar, S., Hunten, D.M., Atreya, S.K., Donahue, T.M., Moos, H.W., Bertaux, J.L., Blamont, J.E., Pomphrey, R.B., Linick, S., **1981**. *Extreme Ultraviolet Observations from Voyager-1 Encounter with Saturn. Science* 212, 206-211.

Brucato, J.R., Migliorini, A., Barucci, M.A., Carvano, J.M., Dotto, E., Mennella, V., **2010**. *Reflectance spectra of Titan tholin between 7000 and 10 cm<sup>-1</sup> Interpretation of Cassini/CIRS observation of Saturn's satellite Phoebe*. *Astronomy & Astrophysics* 516.

Cabane, M., Chassefière, E., **1995**. *Laboratory simulations of Titan's atmosphere: organic gases and aerosols*. *Planetary and Space Science* 43, 47-65.

Cable, M.L., Hoerst, S.M., Hodyss, R., Beauchamp, P.M., Smith, M.A., Willis, P.A., **2012**. *Titan Tholins: Simulating Titan Organic Chemistry in the Cassini-Huygens Era*. *Chemical Reviews* 112, 1882-1909.

Caldwell, J., **1975**. *Ultraviolet observations of small bodies in the solar system by OAO-2*. *Icarus* 25, 384-396.

Canosa, A., Rowe, B.R., **1996**. *Transition states in reactions without potential barriers: The temperature-dependence of reaction rates between neutral species at temperatures down to 13 K*. *Abstr. Pap. Am. Chem. Soc.* 211, A16-PHYS.

Capone, L.A., Dubach, J., Prasad, S.S., Whitten, R.C., **1983**. *Galactic cosmic rays and N<sub>2</sub> dissociation on Titan*. *Icarus* 55, 73-82.

Carrasco, N., Schmitz-Afonso, I., Bonnet, J.Y., Quirico, E., Thissen, R., Dutuit, O., Bagag, A., Laprevote, O., Buch, A., Giuliani, A., Adande, G., Ouni, F., Hadamcik, E., Szopa, C., Cernogora, G., **2009**. *Chemical Characterization of Titan's Tholins: Solubility, Morphology and Molecular Structure Revisited*. *Journal of Physical Chemistry A* 113, 11195-11203.

Chang, J.S., Maezono, I., **1988**. *The Electrode Surface-Temperature Profile in a Corona Discharge*. *Journal of Physics D-Applied Physics* 21, 1023-1024.

Chang, S., Scattergood, T., Aronowitz, S., Flores, J., **1979**. *Organic chemistry on Titan*. *Reviews of Geophysics* 17, 1923-1933.

Clarke, D.W., Ferris, J.P., **1997**. *Titan haze: Structure and properties of cyanoacetylene and cyanoacetylene-acetylene photopolymers*. Icarus 127, 158-172.

Clarke, D.W., Joseph, J.C., Ferris, J.P., **2000**. *The Design and Use of a Photochemical Flow Reactor: A Laboratory Study of the Atmospheric Chemistry of Cyanoacetylene on Titan*. Icarus 147, 282-291.

Coll, P., Coscia, D., Gazeau, M.C., de Vanssay, E., Guillemin, J.C., Raulin, F., **1995**. *Organic chemistry in Titan's atmosphere: New data from laboratory simulations at low temperature*. Advances in Space Research 16, 93-103.

Coll, P., Cosia, D., Gazeau, M.-C., Raulin, F.o., **1997**. *New planetary atmosphere simulations: Application to the organic aerosols of Titan*. Advances in Space Research 19, 1113-1119.

Coll, P., Coscia, D., Gazeau, M.C., Guez, L., Raulin, F., **1998**. *Review and latest results of laboratory investigations of Titan's aerosols*. Origins of Life and Evolution of the Biosphere 28, 195-213.

Coll, P., Coscia, D., Smith, N., Gazeau, M.C., Ramirez, S.I., Cernogora, G., Israel, G., Raulin, F., **1999**. *Experimental laboratory simulation of Titan's atmosphere: aerosols and gas phase*. Planetary and Space Science 47, 1331-1340.

Coll, P., Navarro-Gonzalez, R., Szopa, C., Poch, O., Ramirez, S.I., Coscia, D., Raulin, F., Cabane, M., Buch, A., Israel, G., **2013**. *Can laboratory tholins mimic the chemistry producing Titan's aerosols? A review in light of ACP experimental results*. Planetary and Space Science 77, 91-103.

Comas i Sola, J., **1908**. *Observationes des Satellites principaux de Jupiter et de Titan*. Astronomische Nachrichten 179.

Cook, G.R., Metzger, P.H., **1964**. *Photoionization + Absorption Cross Sections of O<sub>2</sub> + N<sub>2</sub> in 600- to 100-Å Region*. Journal of Chemical Physics 41, 321.

Cottin, H., **2007**. *Basic Prebiotic Chemistry*, In: Complete Course in Astrobiology, Gerda Horneck, P.R. (Ed.). John Wiley & Sons, 54-84.

Courtin, R., Gautier, D., **1995**. *Titans Thermal Emission-Spectrum - Reanalysis of the Voyager Infrared Measurements*. Icarus 114, 144-162.

Coustenis, A., Salama, A., Lellouch, E., Encrenaz, T., Bjoraker, G.L., Samuelson, R.E., de Graauw, T., Feuchtgruber, H., Kessler, M.F., **1998**. *Evidence for water vapor in Titan's atmosphere from ISO/SWS data*. Astronomy & Astrophysics 336, L85-L89.

Coustenis, A., Achterberg, R.K., Conrath, B.J., Jennings, D.E., Marten, A., Gautier, D., Nixon, C.A., Flasar, F.M., Teanby, N.A., Bézard, B., Samuelson, R.E., Carlson, R.C., Lellouch, E., Bjoraker, G.L., Romani, P.N., Taylor, F.W., Irwin, P.G.J., Fouchet, T., Hubert, A., Orton, G.S., Kunde, V.G., Vinatier, S., Mondellini, J., Abbas, M.M., Courtin, R., **2007**. *The composition of Titan's stratosphere from Cassini/CIRS mid-infrared spectra*. Icarus 189, 35-62.

Coustenis, A., Jennings, D.E., Nixon, C.A., Achterberg, R.K., Lavvas, P., Vinatier, S., Teanby, N.A., Bjoraker, G.L., Carlson, R.C., Piani, L., Bampasidis, G., Flasar, F.M., Romani, P.N., **2010**. *Titan trace gaseous composition from CIRS at the end of the Cassini-Huygens prime mission*. Icarus 207, 461-476.

Czechowski, L., Kossacki, K., **2009**. *Thermal convection in the porous methane-soaked regolith of Titan: Investigation of stability*. Icarus 202, 599-606.

Danielson, R.E., Caldwell, J.J., Larach, D.R., **1973**. *An inversion in the atmosphere of Titan*. Icarus 20, 437-443.

de Kok, R., Irwin, P.G.J., Teanby, N.A., Lellouch, E., Bézard, B., Vinatier, S., Nixon, C.A., Fletcher, L., Howett, C., Calcutt, S.B., Bowles, N.E., Flasar, F.M., Taylor, F.W., **2007a**. *Oxygen compounds in Titan's stratosphere as observed by Cassini CIRS*. Icarus 186, 354-363.

de Kok, R., Irwin, P.G.J., Teanby, N.A., Nixon, C.A., Jennings, D.E., Fletcher, L., Howett, C., Calcutt, S.B., Bowles, N.E., Flasar, F.M., Taylor, F.W., **2007b**. *Characteristics of Titan's stratospheric aerosols and condensate clouds from Cassini CIRS far-infrared spectra*. Icarus 191, 223-235.

de Vanssay, E., Gazeau, M.C., Guillemin, J.C., Raulin, F., **1995**. *Experimental simulation of Titan's organic chemistry at low temperature*. Planetary and Space Science 43, 25-31.

Dodonova, N.Y., **1966**. *Activation of Nitrogen by Vacuum Ultraviolet Radiation*. Russian Journal of Physical Chemistry, Ussr 40, 523-&.

Ehrenfreund, P., Boon, J.J., Commandeur, J., Sagan, C., Thompson, W.R., Khare, B., **1995**. *Analytical pyrolysis experiments of Titan aerosol analogues in preparation for the Cassini Huygens mission*. Advances in Space Research 15, 335-342.

Elachi, C., Allison, M.D., Borgarelli, L., Encrenaz, P., Im, E., Janssen, M.A., Johnson, W.T.K., Kirk, R.L., Lorenz, R.D., Lunine, J.I., Muhleman, D.O., Ostro, S.J., Picardi, G., Posa, F., Rapley, C.G., Roth, L.E., Seu, R., Soderblom, L.A., Vetrella, S., Wall, S.D., Wood, C.A., Zebker, H.A., **2004**. *Radar: The Cassini Titan RADAR Mapper*. Space Science Reviews 115, 71-110.

Elachi, C., Wall, S., Allison, M., Anderson, Y., Boehmer, R., Callahan, P., Encrenaz, P., Flamini, E., Franceschetti, G., Gim, Y., Hamilton, G., Hensley, S., Janssen, M., Johnson, W., Kelleher, K., Kirk, R., Lopes, R., Lorenz, R., Lunine, J., Muhleman, D., Ostro, S., Paganelli, F., Picardi, G., Posa, F., Roth, L., Seu, R., Shaffer, S., Soderblom, L., Stiles, B., Stofan, E., Vetrella, S., West, R., Wood, C., Wye, L., Zebker, H., **2005**. *Cassini radar views the surface of Titan*. Science 308, 970-974.

Ferris, J., Tran, B., Joseph, J., Vuitton, V., Briggs, R., Force, M., **2005**. *The role of photochemistry in Titan's atmospheric chemistry*. *Advances in Space Research* 36, 251-257.

Flasar, F.M., Achterberg, R.K., Conrath, B.J., Gierasch, P.J., Kunde, V.G., Nixon, C.A., Bjoraker, G.L., Jennings, D.E., Romani, P.N., Simon-Miller, A.A., Bezaud, B., Coustenis, A., Irwin, P.G.J., Teanby, N.A., Brasunas, J., Pearl, J.C., Segura, M.E., Carlson, R.C., Mamoutkine, A., Schinder, P.J., Barucci, A., Courtin, R., Fouchet, T., Gautier, D., Lellouch, E., Marten, A., Prange, R., Vinatier, S., Strobel, D.F., Calcutt, S.B., Read, P.L., Taylor, F.W., Bowles, N., Samuelson, R.E., Orton, G.S., Spilker, L.J., Owen, T.C., Spencer, J.R., Showalter, M.R., Ferrari, C., Abbas, M.M., Raulin, F., Edgington, S., Ade, P., Wishnow, E.H., **2005**. *Titan's atmospheric temperatures, winds, and composition*. *Science* 308, 975-978.

Fleury, B., Carrasco, N., Gautier, T., Mahjoub, A., He, J., Szopa, C., Hadamcik, E., Buch, A., Cernogora, G., **2014**. *Influence of CO on Titan atmospheric reactivity*. *Icarus* 238, 221-229.

Fujiwara, H., **2007**. *Spectroscopic Ellipsometry: Principles and Applications*, 1 ed. Wiley.

Fulchignoni, M., Ferri, F., Angrilli, F., Ball, A.J., Bar-Nun, A., Barucci, M.A., Bettanini, C., Bianchini, G., Borucki, W., Colombatti, G., Coradini, M., Coustenis, A., Debei, S., Falkner, P., Fanti, G., Flamini, E., Gaborit, V., Grard, R., Hamelin, M., Harri, A.M., Hathi, B., Jernej, I., Leese, M.R., Lehto, A., Stoppato, P.F.L., Lopez-Moreno, J.J., Makinen, T., McDonnell, J.A.M., McKay, C.P., Molina-Cuberos, G., Neubauer, F.M., Pirronello, V., Rodrigo, R., Saggin, B., Schwingenschuh, K., Seiff, A., Simoes, F., Svedhem, H., Tokano, T., Towner, M.C., Trautner, R., Withers, P., Zarnecki, J.C., **2005**. *In situ measurements of the physical characteristics of Titan's environment*. *Nature* 438, 785-791.

Gautier, T., Carrasco, N., Mahjoub, A., Vinatier, S., Giuliani, A., Szopa, C., Anderson, C.M., Correia, J.-J., Dumas, P., Cernogora, G., **2012**. *Mid- and far-infrared absorption spectroscopy of Titan's aerosols analogues*. *Icarus* 221, 320-327.

Gazeau, M.C., Es-sebbar, E., Arzoumanian, E., Romanzin, C., Jolly, A., Perrier, S., Bénilan, Y., **2009**. *S.E.T.U.P. Experimental and Theoretical Simulations Useful for Planetology-related studies in the frame of a program of Titan's atmosphere laboratory simulations*, European Planetary Science Congress, Germany.

Gillett, F.C., Forrest, W.J., **1973**. *Spectra of Becklin-Neugebauer Point Source and Kleinmann-Low Nebula from 2.8 to 13.5 Microns*. *Astrophysical Journal* 179, 483-491.

Gillett, F.C., **1975**. *Further Observations of 8-13 Micron Spectrum of Titan*. *Astrophysical Journal* 201, L41-L43.

Grasset, O., Sotin, C., Deschamps, F., **2000**. *On the internal structure and dynamics of Titan*. *Planetary and Space Science* 48, 617-636.

Grieger, B., Rodin, A., Salinas, S., Keller, H.U., **2003**. *Simultaneous retrieval of optical depths and scattering phase functions in Titan's atmosphere from Huygens/DISR data*. *Planetary and Space Science* 51, 991-1001.

Gupta, S., Ochiai, E., Ponnampereuma, C., **1981**. *Organic-Synthesis in the Atmosphere of Titan*. *Nature* 293, 725-727.

Hadamcik, E., Renard, J.-B., Levasseur-Regourd, A.-C., Worms, J.-C., **2009a**. *Laboratory measurements of the light scattered by clouds of solid particles by imaging technique*, In: *Light Scattering Reviews 4*, Kokhanovsky, D.A.A. (Ed.). Springer Berlin Heidelberg, 31-70.

Hadamcik, E., Renard, J.B., Alcouffe, G., Cernogora, G., Levasseur-Regourd, A.C., Szopa, C., **2009b**. *Laboratory light-scattering measurements with Titan's aerosols analogues produced by a dusty plasma*. *Planetary and Space Science* 57, 1631-1641.

Hanel, R., Conrath, B., Flasar, F.M., Kunde, V., Maguire, W., Pearl, J., Pirraglia, J., Samuelson, R., Herath, L., Allison, M., Cruikshank, D., Gautier, D., Gierasch, P., Horn, L., Koppany, R., **1981**. *Infrared Observations of the Saturnian System from Voyager-1*. Science 212, 192-200.

Hasenkopf, C.A., Beaver, M.R., Trainer, M.G., Dewitt, H.L., Freedman, M.A., Toon, O.B., McKay, C.P., Tolbert, M.A., **2010**. *Optical properties of Titan and early Earth haze laboratory analogs in the mid-visible*. Icarus 207, 903-913.

Hayes, A., Aharonson, O., Wall, S., Sotin, C., LeGall, A., Lopes, R., Janssen, M., Team, C.R., **2008**. *Joint analysis of infrared and radar observations of Titan's surface using the Cassini VIMS and RADAR instruments*, Division for Planetary Sciences, Ithaca.

He, C., Lin, G., Smith, M.A., **2012**. *NMR identification of hexamethylenetetramine and its precursor in Titan tholins: Implications for Titan prebiotic chemistry*. Icarus 220, 627-634.

He, C., Smith, M.A., **2013**. *Identification of nitrogenous organic species in Titan aerosols analogs: Nitrogen fixation routes in early atmospheres*. Icarus 226, 33-40.

He, C., Smith, M.A., **2014**. *Identification of nitrogenous organic species in Titan aerosols analogs: Implication for prebiotic chemistry on Titan and early Earth*. Icarus 238, 86-92.

Hersant, F., Gautier, D., Lunine, J.I., **2004**. *Enrichment in volatiles in the giant planets of the Solar System*. Planetary and Space Science 52, 623-641.

Hersant, F., Gautier, D., Tobie, G., Lunine, J.I., **2008**. *Interpretation of the carbon abundance in Saturn measured by Cassini*. Planetary and Space Science 56, 1103-1111.



Hovenier, J.W., van der Mee, C.V.M., Domke, H., **2004**. *Transfer of polarized light in planetary atmospheres: Basic concepts and practical methods*. Kluwer, Springer, Dordrecht, Berlin

Hunten, D.M., **1972**. *The atmosphere of Titan*. Comments on Astrophysics and Space Physics 4, 149.

Hunten, D.M., Tomasko, M.G., Flasar, F.M., Samuelson, R., **1984**. *Titan*, In: Saturn, Gehrels, T., Matthews, M.S. (Eds.). University of Arizona Press, 671-759.

Imanaka, H., Khare, B.N., Elsila, J.E., Bakes, E.L.O., McKay, C.P., Cruikshank, D.P., Sugita, S., Matsui, T., Zare, R.N., **2004**. *Laboratory experiments of Titan tholin formed in cold plasma at various pressures: implications for nitrogen-containing polycyclic aromatic compounds in Titan haze*. Icarus 168, 344-366.

Imanaka, H., Smith, M.A., **2007**. *Role of photoionization in the formation of complex organic molecules in Titan's upper atmosphere*. Geophys. Res. Lett. 34.

Imanaka, H., Smith, M.A., **2009**. *EUV Photochemical Production of Unsaturated Hydrocarbons: Implications. to EUV Photochemistry in Titan and Jovian Planets*. Journal of Physical Chemistry A 113, 11187-11194.

Imanaka, H., Smith, M.A., **2010**. *Formation of nitrogenated organic aerosols in the Titan upper atmosphere*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 107, 12423-12428.

Imanaka, H., Cruikshank, D.P., Khare, B.N., McKay, C.P., **2012**. *Optical constants of Titan tholins at mid-infrared wavelengths (2.5-25  $\mu\text{m}$ ) and the possible chemical nature of Titan's haze particles*. Icarus 218, 247-261.

Israel, G., Cabane, M., Brun, J.F., Niemann, H., Way, S., Riedler, W., Steller, M., Raulin, F., Coscia, D., **2002**. *Huygens Probe aerosol collector pyrolyser experiment*. Space Science Reviews 104, 433-468.

Israel, G., Szopa, C., Raulin, F., Cabane, M., Niemann, H.B., Atreya, S.K., Bauer, S.J., Brun, J.F., Chassefiere, E., Coll, P., Conde, E., Coscia, D., Hauchecorne, A., Millian, P., Nguyen, M.J., Owen, T., Riedler, W., Samuelson, R.E., Siguier, J.M., Steller, M., Sternberg, R., Vidal-Madjar, C., **2005**. *Complex organic matter in Titan's atmospheric aerosols from in situ pyrolysis and analysis*. Nature 438, 796-799.

Jackson, W.B., Amer, N.M., Boccara, A.C., Fournier, D., **1981**. *Photothermal Deflection Spectroscopy and Detection*. Applied Optics 20, 1333-1344.

Jeans, J., **1931**. *The dynamical theory of gases*, 3 ed. Cambridge at the University Press.

Jennings, D.E., Flasar, F.M., Kunde, V.G., Samuelson, R.E., Pearl, J.C., Nixon, C.A., Carlson, R.C., Mamoutkine, A.A., Brasunas, J.C., Guandique, E., Achterberg, R.K., Bjoraker, G.L., Romani, P.N., Segura, M.E., Albright, S.A., Elliott, M.H., Tingley, J.S., Calcutt, S., Coustenis, A., Courtin, R., **2009**. *Titan's Surface Brightness Temperatures*. The Astrophysical Journal Letters 691, L103.

Keller, H.U., Grieger, B., Kueppers, M., Schroeder, S.E., Skorov, Y.V., Tomasko, M.G., **2008**. *The properties of Titan's surface at the Huygens landing site from DISR observations*. Planetary and Space Science 56, 728-752.

Khare, B.N., Sagan, C., **1973**. *Red clouds in reducing atmospheres*. Icarus 20, 311-321.

Khare, B.N., Sagan, C., Zumberge, J.E., Sklarew, D.S., Nagy, B., **1981**. *Organic solids produced by electrical discharge in reducing atmospheres: Tholin molecular analysis*. Icarus 48, 290-297.

Khare, B.N., Sagan, C., Arakawa, E.T., Suits, F., Callcott, T.A., Williams, M.W., **1984a**. *Optical-Constants of Organic Tholins Produced in a Simulated Titanian Atmosphere - from Soft-X-Ray to Microwave-Frequencies*. Icarus 60, 127-137.

Khare, B.N., Sagan, C., Thompson, W.R., Arakawa, E.T., Suits, F., Callcott, T.A., Williams, M.W., Shrader, S., Ogino, H., Willingham, T.O., Nagy, B., **1984b**. *The organic aerosols of Titan*. Advances in Space Research 4, 59-68.

Khare, B.N., Sagan, C., Ogino, H., Nagy, B., Er, C., Schram, K.H., Arakawa, E.T., **1986**. *Amino-Acids Derived from Titan Tholins*. Icarus 68, 176-184.

Kim, S.J., Courtin, R., **2013**. *Spectral characteristics of the Titanian haze at 1–5 micron from Cassini/VIMS solar occultation data*. Astronomy & Astrophysics 557, L6.

Kirk, R., Howington-Kraus, E., Redding, B.L., Becker, T.L., Lee, E.M., Stiles, B.W., Hensley, S., Team, T.C.R., **2008**. *A Three-Dimensional View of Titan's Surface Features from Cassini RADAR Stereogrammetry*, American Geophysical Union, San Francisco.

Kirk, R., Howington-Kraus, E., Barnes, J.W., Hayes, A., Lopes, R., Lorenz, R., Lunine, J., Mitchell, K.L., Stofan, E., Wall, S., **2010**. *La Sotra y los otros: Topographic evidence for (and against) cryovolcanism on Titan*, American Geophysical Union, San Francisco.

Koike, T., Kaneko, T., Kobayashi, K., Miyakawa, S., Takano, Y., **2003**. *Formation of organic compounds from simulated Titan atmosphere: perspectives of the Cassini mission*. Biological Sciences in Space 17, 188-189.

Krasnopolsky, V.A., **2009**. *A photochemical model of Titan's atmosphere and ionosphere*. Icarus 201, 226-256.

Krasnopolsky, V.A., **2010**. *The photochemical model of Titan's atmosphere and ionosphere: A version without hydrodynamic escape*. Planetary and Space Science 58, 1507-1515.

Kuiper, G.P., **1944**. *Titan: A satellite with an atmosphere*. Astrophysical Journal 100, 378-383.

Kunde, V.G., Aikin, A.C., Hanel, R.A., Jennings, D.E., Maguire, W.C., Samuelson, R.E., **1981**. *C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>, H<sub>c</sub>3n and C<sub>2</sub>n<sub>2</sub> in Titans Atmosphere*. Nature 292, 686-688.

Lavvas, P., Yelle, R.V., Griffith, C.A., **2010**. *Titan's vertical aerosol structure at the Huygens landing site: Constraints on particle size, density, charge, and refractive index*. Icarus 210, 832-842.

Lavvas, P., Griffith, C.A., Yelle, R.V., **2011**. *Condensation in Titan's atmosphere at the Huygens landing site*. Icarus 215, 732-750.

Lavvas, P.P., Coustenis, A., Vardavas, I.M., **2008a**. *Coupling photochemistry with haze formation in Titan's atmosphere, Part I: Model description*. Planetary and Space Science 56, 27-66.

Lavvas, P.P., Coustenis, A., Vardavas, I.M., **2008b**. *Coupling photochemistry with haze formation in Titan's atmosphere, Part II: Results and validation with Cassini/Huygens data*. Planetary and Space Science 56, 67-99.

Lebonnois, S.b., Bakes, E.L.O., McKay, C.P., **2002**. *Transition from Gaseous Compounds to Aerosols in Titan's Atmosphere*. Icarus 159, 505-517.

Lewis, J.S., **1971**. *Satellites of the outer planets: Their physical and chemical nature*. Icarus 15, 174-185.

Lopes, R.M.C., Mitchell, K.L., Stofan, E.R., Lunine, J.I., Lorenz, R., Paganelli, F., Kirk, R.L., Wood, C.A., Wall, S.D., Robshaw, L.E., Fortes, A.D., Neish, C.D., Radebaugh, J., Reffet, E., Ostro, S.J., Elachi, C., Allison, M.D., Anderson, Y., Boehmer, R., Boubin, G., Callahan, P., Encrenaz, P., Flamini, E., Francescetti, G., Gim, Y., Hamilton, G., Hensley, S., Janssen, M.A., Johnson, W.T.K., Kelleher, K., Muhleman, D.O., Ori, G., Orosei, R., Picardi, G., Posa, F., Roth, L.E., Seu, R., Shaffer, S., Soderblom, L.A., Stiles, B., Vetrella, S., West, R.D., Wye, L., Zebker, H.A., **2007**. *Cryovolcanic features on Titan's surface as revealed by the Cassini Titan Radar Mapper*. Icarus 186, 395-412.

Lopes, R.M.C., Stofan, E.R., Peckyno, R., Radebaugh, J., Mitchell, K.L., Mitri, G., Wood, C.A., Kirk, R.L., Wall, S.D., Lunine, J.I., Hayes, A., Lorenz, R., Farr, T., Wye, L., Craig, J., Ollerenshaw, R.J., Janssen, M., LeGall, A., Paganelli, F., West, R., Stiles, B., Callahan, P., Anderson, Y., Valora, P., Soderblom, L., **2010**. *Distribution and interplay of geologic processes on Titan from Cassini radar data*. Icarus 205, 540-558.

Lopes, R.M.C., Kirk, R.L., Mitchell, K.L., LeGall, A., Barnes, J.W., Hayes, A., Kargel, J., Wye, L., Radebaugh, J., Stofan, E.R., Janssen, M.A., Neish, C.D., Wall, S.D., Wood, C.A., Lunine, J.I., Malaska, M.J., **2013**. *Cryovolcanism on Titan: New results from Cassini RADAR and VIMS*. Journal of Geophysical Research: Planets 118, 416-435.

Lorenz, R., Sotin, C., **2010**. *The Moon That Would Be a Planet*. Sci.Am. 302, 36-43.

Lorenz, R.D., **1993**. *The Surface of Titan in the Context of Esa Huygens Probe*. Esa Journal-European Space Agency 17, 275-292.

Lorenz, R.D., Lunine, J.I., **1996**. *Erosion on Titan: Past and Present*. Icarus 122, 79-91.

Lorenz, R.D., Stiles, B.W., Kirk, R.L., Allison, M.D., del Marmo, P.P., Iess, L., Lunine, J.I., Ostro, S.J., Hensley, S., **2008**. *Titan's rotation reveals an internal ocean and changing zonal winds*. Science 319, 1649-1651.

Lorenz, R.D., Brown, M.E., Flasar, F.M., **2009**. *Seasonal Change on Titan*, In: Titan from Cassini-Huygens, Brown, R.H., Lebreton, J.-P., Waite, J.H., Tomasko, M.G., West, R.A. (Eds.). Springer Netherlands, 353-372.

Lunine, J.I., Atreya, S.K., **2008**. *The methane cycle on Titan*. Nat. Geosci. 1, 159-164.

Lutz, B.L., Debergh, C., Owen, T., **1983**. *Titan - Discovery of Carbon-Monoxide in Its Atmosphere*. Science 220, 1374-1375.

Maguire, W.C., Hanel, R.A., Jennings, D.E., Kunde, V.G., Samuelson, R.E., **1981**. *C<sub>3</sub>H<sub>8</sub> and C<sub>3</sub>H<sub>4</sub> in Titans Atmosphere*. Nature 292, 683-686.

Mahjoub, A., Carrasco, N., Dahoo, P.R., Gautier, T., Szopa, C., Cernogora, G., **2012**. *Influence of methane concentration on the optical indices of Titan's aerosols analogues*. Icarus 221, 670-677.

Maltagliati, L., Bézard, B., Vinatier, S., Hedman, M.M., Lellouch, E., Nicholson, P.D., Sotin, C., de Kok, R.J., Sicardy, B., **2014**. *Titan's atmosphere as observed by Cassini/VIMS solar occultations: CH<sub>4</sub>, CO and evidence for C<sub>2</sub>H<sub>6</sub> absorption*. Icarus 248, 1-24.

Marten, A., Gautier, D., Tanguy, L., Lecacheux, A., Rosolen, C., Paubert, G., **1988**. *Abundance of Carbon-Monoxide in the Stratosphere of Titan from Millimeter Heterodyne Observations*. Icarus 76, 558-562.

Marten, A., Hidayat, T., Biraud, Y., Moreno, R., **2002**. *New millimeter heterodyne observations of Titan: Vertical distributions of nitriles HCN, HC<sub>3</sub>N, CH<sub>3</sub>CN, and the isotopic ratio N-15/N-14 in its atmosphere*. Icarus 158, 532-544.

Matthews, C., **1991**. *Dark matter in the solar system: Hydrogen cyanide polymers*. Origins of life and evolution of the biosphere 21, 421-434.

McDonald, G.D., Thompson, W.R., Heinrich, M., Khare, B.N., Sagan, C., **1994**. *Chemical Investigation of Titan and Triton Tholins*. Icarus 108, 137-145.

McKay, C.P., Pollack, J.B., Courtin, R., **1989**. *The Thermal Structure of Titans Atmosphere*. Icarus 80, 23-53.

McKay, C.P., Pollack, J.B., Courtin, R., **1991**. *The Greenhouse and Antigreenhouse Effects on Titan*. Science 253, 1118-1121.

McKay, C.P., **1996**. *Elemental composition, solubility, and optical properties of Titan's organic haze*. Planetary and Space Science 44, 741-747.

Meeten, G.H., **1997**. *Refractive index errors in the critical-angle and the Brewster-angle methods applied to absorbing and heterogeneous materials*. Measurement Science and Technology 8, 728.

Mishchenko, M.I., Travis, L.D., Lacis, A.A., **2002**. *Scattering, absorption, and emission of light by small particles*. Cambridge: Cambridge University Press.

Mitri, G., Showman, A.P., Lunine, J.I., Lopes, R.M.C., **2008**. *Resurfacing of Titan by ammonia-water cryomagma*. Icarus 196, 216-224.

Mitri, G., Meriggiola, R., Hayes, A., Lefevre, A., Tobie, G., Genova, A., Lunine, J.I., Zebker, H., **2014**. *Shape, topography, gravity anomalies and tidal deformation of Titan*. Icarus 236, 169-177.

Molina-Cuberos, G.J., Lopez-Moreno, J.J., Rodrigo, R., Lara, L.M., **1999**. *Chemistry of the galactic cosmic ray induced ionosphere of Titan*. Journal of Geophysical Research-Planets 104, 21997-22024.

Muñoz, O., Moreno, F., Guirado, D., Ramos, J.L., López, A., Girela, F., Jerónimo, J.M., Costillo, L.P., Bustamante, I., **2010**. *Experimental determination of scattering matrices of dust particles at visible wavelengths: The IAA light scattering apparatus*. Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer 111, 187-196.

Murphy, J.C., Aamodt, L.C., **1980**. *Photothermal Spectroscopy Using Optical Beam Probing - Mirage Effect*. Journal of Applied Physics 51, 4580-4588.

Navarro-González, R., Ramírez, S.I., **1997**. *Corona discharge of Titan's troposphere*. Advances in Space Research 19, 1121-1133.

Neish, C.D., Somogyi, Á.r.d., Lunine, J.I., Smith, M.A., **2009**. *Low temperature hydrolysis of laboratory tholins in ammonia-water solutions: Implications for prebiotic chemistry on Titan*. Icarus 201, 412-421.

Nelson, R.M., Kamp, L.W., Lopes, R.M.C., Matson, D.L., Kirk, R.L., Hapke, B.W., Wall, S.D., Boryta, M.D., Leader, F.E., Smythe, W.D., Mitchell, K.L., Baines, K.H., Jaumann, R., Sotin, C., Clark, R.N., Cruikshank, D.P., Drossart, P., Lunine, J.I., Combes, M., Bellucci, G., Bibring, J.-P., Capaccioni, F., Cerroni, P., Coradini, A., Formisano, V., Filacchione, G., Langevin, Y., McCord, T.B., Mennella, V., Nicholson, P.D., Sicardy, B., Irwin, P.G.J., Pearl, J.C., **2009**. *Photometric changes on Saturn's Titan: Evidence for active cryovolcanism*. Geophys. Res. Lett. 36, L04202.

Nguyen, M.J., **2007**. *Nouvelles contraintes sur la nature physico-chimique des aérosols de Titan : analyse des données de la mission Cassini-Huygens et simulation expérimentale en laboratoire*. Université Paris 12 Val-de-Marne, Créteil.

Niemann, H.B., Atreya, S.K., Bauer, S.J., Carignan, G.R., Demick, J.E., Frost, R.L., Gautier, D., Haberman, J.A., Harpold, D.N., Hunten, D.M., Israel, G., Lunine, J.I., Kasprzak, W.T., Owen, T.C., Paulkovich, M., Raulin, F., Raaen, E., Way, S.H., **2005**. *The abundances of constituents of Titan's atmosphere from the GCMS instrument on the Huygens probe*. Nature 438, 779-784.



Niemann, H.B., Atreya, S.K., Demick, J.E., Gautier, D., Haberman, J.A., Harpold, D.N., Kasprzak, W.T., Lunine, J.I., Owen, T.C., Raulin, F., **2010**. *Composition of Titan's lower atmosphere and simple surface volatiles as measured by the Cassini-Huygens probe gas chromatograph mass spectrometer experiment*. Journal of Geophysical Research-Planets 115.

Nixon, C.A., Jennings, D.E., Bézard, B., Vinatier, S., Teanby, N.A., Suug, K., Ansty, T.M., Irwin, P.G.J., Gorius, N., Coustenis, A., Flasar, F.M., **2013**. *Detection of Propene in Titan's Stratosphere*. Astrophysical Journal in press.

Nna-Mvondo, D., de la Fuente, J.L., Ruiz-Bermejo, M., Khare, B., McKay, C.P., **2013**. *Thermal characterization of Titan's tholins by simultaneous TG-MS, DTA, DSC analysis*. Planetary and Space Science 85, 279-288.

Pernot, P., Carrasco, N., Thissen, R., Schmitz-Afonso, I., **2010**. *Tholinomics-Chemical Analysis of Nitrogen-Rich Polymers*. Analytical Chemistry 82, 1371-1380.

Poch, O., Coll, P., Buch, A., Ramirez, S.I., Raulin, F., **2012**. *Production yields of organics of astrobiological interest from H<sub>2</sub>O-NH<sub>3</sub> hydrolysis of Titan's tholins*. Planetary and Space Science 61, 114-123.

Quirico, E., Montagnac, G., Lees, V., McMillan, P.F., Szopa, C., Cernogora, G., Rouzaud, J.-N., Simon, P., Bernard, J.-M., Coll, P., Fray, N., Minard, R.D., Raulin, F., Reynard, B., Schmitt, B., **2008**. *New experimental constraints on the composition and structure of tholins*. Icarus 198, 218-231.

Rages, K., Pollack, J.B., **1980**. *Titan Aerosols - Optical-Properties and Vertical-Distribution*. Icarus 41, 119-130.

Rages, K., Pollack, J.B., **1983**. *Vertical distribution of scattering hazes in Titan's upper atmosphere*. Icarus 55, 50-62.

Rages, K., Pollack, J.B., Smith, P.H., **1983**. *Size Estimates of Titans Aerosols Based on Voyager High-Phase-Angle Images*. Journal of Geophysical Research-Space Physics 88, 8721-8728.

Ramirez, S.I., Coll, P., da Silva, A., Navarro-González, R., Lafait, J., Raulin, F., **2002**. *Complex Refractive Index of Titan's Aerosol Analogues in the 200–900 nm Domain*. Icarus 156, 515-529.

Ramirez, S.I., Coll, P., Buch, A., Brasse, C., Poch, O., Raulin, F., **2010**. *The fate of aerosols on the surface of Titan*. Faraday Discussions 147, 419-427.

Rannou, P., Hourdin, F., McKay, C.P., **2002**. *A wind origin for Titan's haze structure*. Nature 418, 853-856.

Rannou, P., Cours, T., Le Mouelic, S., Rodriguez, S., Sotin, C., Drossart, P., Brown, R., **2010**. *Titan haze distribution and optical properties retrieved from recent observations*. Icarus 208, 850-867.

Raulin, F., Mourey, D., Toupance, G., **1982**. *Organic syntheses from CH<sub>4</sub>–N<sub>2</sub> atmospheres: Implications for Titan*. Origins of life 12, 267-279.

Raulin, F., **1989**. *Prebiotic Organic-Chemistry in Planetary Environments*. Ann. Phys.-Paris 14, 207-233.

Raulin, F., Coll, P., Coscia, D., Gazeau, M.C., Sternberg, R., Bruston, P., Israel, G., Gautier, D., **1998**. *An exobiological view of Titan and the Cassini-Huygens mission*. Advances in Space Research 22, 353-362.

Raulin, F., **2005**. *Exo-astrobiological aspects of Europa and Titan: From observations to speculations*. Space Science Reviews 116, 471-487.

Raulin, F., McKay, C.P., Lunine, J., Owen, T., **2009**. *Titan's Astrobiology*, In: Titan from Cassini-Huygens, Brown, R.H., Lebreton, J.-P., Waite, J.H., Tomasko, M.G., West, R.A. (Eds.). Springer Netherlands, 215-234.

Raulin, F., Brasse, C., Poch, O., Coll, P., **2012**. *Prebiotic-like chemistry on Titan*. Chemical Society Reviews 41, 5380-5393.

Renard, J.-B., Worms, J.-C., Lemaire, T., Hadamcik, E., Huret, N., **2002**. *Light scattering by dust particles in microgravity: polarization and brightness imaging with the new version of the PROGRA2 instrument*. Applied Optics 41, 609-618.

Rodriguez, S., Paillou, P., Dobrijevic, M., Ruffie, G., Coll, P., Bernard, J.M., Encrenaz, P., **2003**. *Impact of aerosols present in Titan's atmosphere on the CASSINI radar experiment*. Icarus 164, 213-227.

Romanzin, C., Benilan, Y., Jolly, A., Gazeau, M.C., **2008**. *Photolytic behaviour of methane at Lyman- $\alpha$  and 248 nm: Studies in the frame of a simulation program of Titan's atmosphere (S.E.T.U.P.)*. Advances in Space Research 42, 2036-2044.

Ruiz-Bermejo, M., Menor-Salvan, C., Osuna-Esteban, S., Veintemillas-Verdaguer, S., **2007**. *Prebiotic microreactors: A synthesis of purines and dihydroxy compounds in aqueous aerosol*. Origins of Life and Evolution of Biospheres 37, 123-142.

Ruiz-Bermejo, M., Menor-Salvan, C., Mateo-Marti, E., Osuna-Esteban, S., Martin-Gago, J.A., Veintemillas-Verdaguer, S., **2008**. *CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> spark hydrophilic tholins: A systematic approach to the characterization of tholins*. Icarus 198, 232-241.

Ruiz-Bermejo, M., Menor-Salvan, C., Luis de la Fuente, J., Mateo-Marti, E., Osuna-Esteban, S., Angel Martin-Gago, J., Veintemillas-Verdaguer, S., **2009**. *CH<sub>4</sub>/N<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>-spark hydrophobic tholins: A systematic approach to the characterisation of tholins. Part II*. Icarus 204, 672-680.

Sagan, C., Khare, B.N., **1971**. *Long-Wavelength Ultraviolet Photoproduction of Amino Acids on Primitive Earth*. Science 173, 417-420.

Sagan, C., Khare, B.N., **1979**. *Tholins - Organic-Chemistry of Inter-Stellar Grains and Gas*. Nature 277, 102-107.

Sagan, C., Khare, B.N., Lewis, J., **1984**. *Organic matter in the solar system*, In: Saturn, Gehrels, T., Matthews, M.S. (Eds.). University of Arizona Press, 788-807.

Sagan, C., Thompson, W.R., **1984**. *Production and Condensation of Organic Gases in the Atmosphere of Titan*. Icarus 59, 133-161.

Sagan, C., Thompson, W.R., Khare, B., **1992a**. *Titan's organic chemistry: Results of simulation experiments*, ESA, Symposium on Titan. United States pp. 161-165.

Sagan, C., Thompson, W.R., Khare, B.N., **1992b**. *Titan - a Laboratory for Prebiological Organic-Chemistry*. Accounts of Chemical Research 25, 286-292.

Samuelson, R.E., Maguire, W.C., Hanel, R.A., Kunde, V.G., Jennings, D.E., Yung, Y.L., Aikin, A.C., **1983**. *CO<sub>2</sub> on Titan*. Journal of Geophysical Research: Space Physics 88, 8709-8715.

Samuelson, R.E., Mayo, L.A., Knuckles, M.A., Khanna, R.J., **1997a**. *C<sub>4</sub>N<sub>2</sub> ice in Titan's north solar stratosphere*. Planetary and Space Science 45, 941-948.

Samuelson, R.E., Nath, N.R., Borysow, A., **1997b**. *Gaseous abundances and methane supersaturation in Titan's troposphere*. Planetary and Space Science 45, 959-980.

Sanchez, R.A., Ferris, J.P., Orgel, L.E., **1966**. *Cyanoacetylene in Prebiotic Synthesis*. Science 154, 784-&.

Sarker, N., Somogyi, A., Lunine, J.I., Smith, M.A., **2003**. *Titan aerosol analogues: Analysis of the nonvolatile tholins*. *Astrobiology* 3, 719-726.

Scattergood, T., Lesser, P., Owen, T., **1975**. *Production of organic molecules in the outer solar system by proton irradiation: Laboratory simulations*. *Icarus* 24, 465-471.

Scattergood, T.W., Valentin, J.R., Ohara, B.J., Kojiro, D.R., Carle, G.C., **1987**. *Gas-Chromatographic Instrumentation for the Analysis of Aerosols and Gases in Titan Atmosphere*. *Journal of Geophysical Research-Solid Earth and Planets* 92, E723-E728.

Scattergood, T.W., McKay, C.P., Borucki, W.J., Giver, L.P., van Ghysseghem, H., Parris, J.E., Miller, S.L., **1989**. *Production of organic compounds in plasmas: A comparison among electric sparks, laser-induced plasmas, and UV light*. *Icarus* 81, 413-428.

Scattergood, T.W., Lau, E.Y., Stone, B.M., **1992a**. *Titan's aerosols I. Laboratory investigations of shapes, size distributions, and aggregation of particles produced by UV photolysis of model Titan atmospheres*. *Icarus* 99, 98-105.

Scattergood, T.W., Stone, B.M., Lau, E.Y., **1992b**. *Laboratory investigations of the aerosols in the stratosphere of Titan*, ESA, Symposium on Titan. United States pp. 377-381.

Sciamma-O'Brien, E., Carrasco, N., Szopa, C., Buch, A., Cernogora, G., **2010**. *Titan's atmosphere: An optimal gas mixture for aerosol production?* *Icarus* 209, 704-714.

Sciamma-O'Brien, E., Dahoo, P.R., Hadamcik, E., Carrasco, N., Quirico, E., Szopa, C., Cernogora, G., **2012**. *Optical constants from 370 nm to 900 nm of Titan tholins produced in a low pressure RF plasma discharge*. *Icarus* 218, 356-363.

Sittler, E., Hartle, R.E., Bertucci, C., Coates, A.J., **2009**. *Energy Deposition Processes in Titan's Upper Atmosphere and Its Induced Magnetosphere*, In: *Titan from Cassini-Huygens*,

Brown, R.H., Lebreton, J.-P., Waite, J.H., Tomasko, M.G., West, R.A. (Eds.). Springer Netherlands, 393-454.

Skorov, Y.V., Keller, H.U., Rodin, A.V., **2008**. *Optical properties of aerosols in Titan's atmosphere*. Planetary and Space Science 56, 660-668.

Skorov, Y.V., Keller, H.U., Rodin, A.V., **2010**. *Optical properties of aerosols in Titan's atmosphere: Large fluffy aggregates*. Planetary and Space Science 58, 1802-1810.

Smith, P.H., **1986**. *The vertical structure of the Jovian atmosphere*. Icarus 65, 264-279.

Soderblom, L.A., Brown, R.H., Soderblom, J.M., Barnes, J.W., Kirk, R.L., Sotin, C., Jaumann, R., Mackinnon, D.J., Mackowski, D.W., Baines, K.H., Buratti, B.J., Clark, R.N., Nicholson, P.D., **2009**. *The geology of Hotei Regio, Titan: Correlation of Cassini VIMS and RADAR*. Icarus 204, 610-618.

Somogyi, A., Oh, C.H., Smith, M.A., Lunine, J.I., **2005**. *Organic environments on Saturn's moon, titan: Simulating chemical reactions and analyzing products by FT-ICR and ion-trap mass spectrometry*. Journal of the American Society for Mass Spectrometry 16, 850-859.

Sotin, C., Jaumann, R., Buratti, B.J., Brown, R.H., Clark, R.N., Soderblom, L.A., Baines, K.H., Bellucci, G., Bibring, J.P., Capaccioni, F., Cerroni, P., Combes, M., Coradini, A., Cruikshank, D.P., Drossart, P., Formisano, V., Langevin, Y., Matson, D.L., McCord, T.B., Nelson, R.M., Nicholson, P.D., Sicardy, B., LeMouélic, S., Rodriguez, S., Stephan, K., Scholz, C.K., **2005**. *Release of volatiles from a possible cryovolcano from near-infrared imaging of Titan*. Nature 435, 786-789.

Sotin, C., Brown, R.H., Lawrence, K., Le Mouélic, S., Barnes, J., Soderblom, J., Team, V., **2010**. *High resolution mapping of Titan with VIMS*, European Planetary Science Congress, Roma.

Stephan, K., Jaumann, R., Brown, R.H., Soderblom, J.M., Soderblom, L.A., Barnes, J.W., Sotin, C., Griffith, C.A., Kirk, R.L., Baines, K.H., Buratti, B.J., Clark, R.N., Lytle, D.M., Nelson, R.M., Nicholson, P.D., **2010**. *Specular reflection on Titan: Liquids in Kraken Mare*. Geophys. Res. Lett. 37.

Stiles, B.W., Hensley, S., Gim, Y., Bates, D.M., Kirk, R.L., Hayes, A., Radebaugh, J., Lorenz, R.D., Mitchell, K.L., Callahan, P.S., Zebker, H., Johnson, W.T.K., Wall, S.D., Lunine, J.I., Wood, C.A., Janssen, M., Pelletier, F., West, R.D., Veeramacheneni, C., **2009**. *Determining Titan surface topography from Cassini SAR data*. Icarus 202, 584-598.

Szopa, C., Cernogora, G., Boufendi, L., Correia, J.J., Coll, P., **2006**. *PAMPRE: A dusty plasma experiment for Titan's tholins production and study*. Planetary and Space Science 54, 394-404.

Taniuchi, T., Takano, Y., Kobayashet, K., **2013**. *Amino Acid Precursors from a Simulated Lower Atmosphere of Titan: Experiments of Cosmic Ray Energy Source with C-13- and O-18-Stable Isotope Probing Mass Spectrometry*. Analytical Sciences 29, 777-785.

Thissen, R., Vuitton, V., Lavvas, P., Lemaire, J., Dehon, C., Dutuit, O., Smith, M.A., Turchini, S., Catone, D., Yelle, R.V., Pernot, P., Somogyi, A., Coreno, M., **2009**. *Laboratory Studies of Molecular Growth in the Titan Ionosphere*. Journal of Physical Chemistry A 113, 11211-11220.

Thompson, W.R., Sagan, C., **1989**. *Atmospheric formation of organic heteropolymers from N<sub>2</sub>+CH<sub>4</sub>: Structural suggestions for amino acid and oligomer precursors*. Origins of life and evolution of the biosphere 19, 503-504.

Thompson, W.R., Henry, T.J., Schwartz, J.M., Khare, B.N., Sagan, C., **1991**. *Plasma discharge in N<sub>2</sub> + CH<sub>4</sub> at low pressures: Experimental results and applications to Titan*. Icarus 90, 57-73.

Tobie, G., Grasset, O., Lunine, J.I., Mocquet, A., Sotin, C., **2005**. *Titan's internal structure inferred from a coupled thermal-orbital model*. Icarus 175, 496-502.

Tobie, G., Lunine, J.I., Sotin, C., **2006**. *Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan*. Nature 440, 61-64.

Tobie, G., Gautier, D., Hersant, F., **2012**. *Titan's Bulk Composition Constrained by Cassini-Huygens: Implication for Internal Outgassing*. Astrophysical Journal 752.

Tomasko, M.G., Smith, P.H., **1982**. *Photometry and polarimetry of Titan: Pioneer 11 observations and their implications for aerosol properties*. Icarus 51, 65-95.

Tomasko, M.G., Buchhauser, D., Bushroe, M., Dafoe, L.E., Doose, L.R., Eibl, A., Fellows, C., McFarlane, E., Prout, G.M., Pringle, M.J., Rizk, B., See, C., Smith, P.H., Tsetsenekos, K., **2002**. *The Descent Imager/Spectral Radiometer (DISR) experiment on the Huygens Entry Probe of Titan*. Space Science Reviews 104, 469-551.

Tomasko, M.G., Archinal, B., Becker, T., Bézard, B., Bushroe, M., Combes, M., Cook, D., Coustenis, A., De Bergh, C., Dafoe, L.E., Doose, L., Douté, S., Eibl, A., Engel, S., Gliem, F., Grieger, B., Holso, K., Howington-Kraus, E., Karkoschka, E., Keller, H.U., Kirk, R., Kramm, R., Küppers, M., Lanagan, P., Lellouch, E., Lemmon, M., Lunine, J., McFarlane, E., Moores, J., Prout, G.M., Rizk, B., Rosiek, M., Rueffer, P., Schröder, S.E., Schmitt, B., See, C., Smith, P., Soderblom, L., Thomas, N., West, R., **2005**. *Rain, winds and haze during the Huygens probe's descent to Titan's surface*. Nature 438, 765-778.

Tomasko, M.G., Doose, L., Engel, S., Dafoe, L.E., West, R., Lemmon, M., Karkoschka, E., See, C., **2008**. *A model of Titan's aerosols based on measurements made inside the atmosphere*. Planetary and Space Science 56, 669-707.

Tomasko, M.G., Doose, L.R., Dafoe, L.E., See, C., **2009**. *Limits on the size of aerosols from measurements of linear polarization in Titan's atmosphere*. Icarus 204, 271-283.



Tomasko, M.G., West, R., **2009**. *Aerosols in Titan's Atmosphere*, In: Titan from Cassini-Huygens, Brown, R.H., Lebreton, J.-P., Waite, J.H., Tomasko, M.G., West, R.A. (Eds.). Springer Netherlands, 297-321.

Toon, O.B., McKay, C.P., Courtin, R., Ackerman, T.P., **1988**. *Methane Rain on Titan*. Icarus 75, 255-284.

Toupance, G., Raulin, F., Buvet, R., **1975**. *Formation of prebiochemical compounds in models of the primitive Earth's atmosphere*. Origins of life 6, 83-90.

Trafton, L., **1972**. *Possible Detection of H<sub>2</sub> in Titans Atmosphere*. Astrophysical Journal 175, 285.

Trafton, L.M., **1975**. *Near-infrared spectrophotometry of Titan*. Icarus 24, 443-453.

Trainer, M.G., Pavlov, A.A., DeWitt, H.L., Jimenez, J.L., McKay, C.P., Toon, O.B., Tolbert, M.A., **2006**. *Organic haze on Titan and the early Earth*. Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America 103, 18035-18042.

Trainer, M.G., Jimenez, J.L., Yung, Y.L., Toon, O.B., Tolbert, M.A., **2012**. *Nitrogen Incorporation in CH<sub>4</sub>-N<sub>2</sub> Photochemical Aerosol Produced by Far Ultraviolet Irradiation*. Astrobiology 12, 315-326.

Tran, B.N., Ferris, J.P., Chera, J.J., **2003a**. *The photochemical formation of a titan haze analog. Structural analysis by x-ray photoelectron and infrared spectroscopy*. Icarus 162, 114-124.

Tran, B.N., Joseph, J.C., Ferris, J.P., Persans, P.D., Chera, J.J., **2003b**. *Simulation of Titan haze formation using a photochemical flow reactor - The optical constants of the polymer*. Icarus 165, 379-390.

Tran, B.N., Joseph, J.C., Force, M., Briggs, R.G., Vuitton, V., Ferris, J.P., **2005**. *Photochemical processes on Titan: Irradiation of mixtures of gases that simulate Titan's atmosphere*. Icarus 177, 106-115.

Tran, B.N., Force, M., Briggs, R.G., Ferris, J.P., Persans, P., Chera, J.J., **2008**. *Titan's atmospheric chemistry: Photolysis of gas mixtures containing hydrogen cyanide and carbon monoxide at 185 and 254 nm*. Icarus 193, 224-232.

Vinatier, S., Bézard, B., de Kok, R., Anderson, C.M., Samuelson, R.E., Nixon, C.A., Mamoutkine, A., Carlson, R.C., Jennings, D.E., Guandique, E.A., Bjoraker, G.L., Michael Flasar, F., Kunde, V.G., **2010**. *Analysis of Cassini/CIRS limb spectra of Titan acquired during the nominal mission II: Aerosol extinction profiles in the 600–1420  $\text{cm}^{-1}$  spectral range*. Icarus 210, 852-866.

Vinatier, S., Rannou, P., Anderson, C.M., Bézard, B., de Kok, R., Samuelson, R.E., **2012**. *Optical constants of Titan's stratospheric aerosols in the 70-1500  $\text{cm}^{-1}$  spectral range constrained by Cassini/CIRS observations*. Icarus 219, 5-12.

Vixie, G., Barnes, J.W., Bow, J., Le Mouelic, S., Rodriguez, S., Brown, R.H., Cerroni, P., Tosi, F., Buratti, B., Sotin, C., Filacchione, G., Capaccioni, F., Coradini, A., **2012**. *Mapping Titan's surface features within the visible spectrum via Cassini VIMS*. Planetary and Space Science 60, 52-61.

Volten, H., De Haan, J., J., H.W., Schreurs, R., Vassen, W., Dekker, A., H., H.J., Charlton, F., Wouts, R., **1998**. *Laboratory measurements of angular distributions of light scattered by phytoplankton and silt*. Limnology and Oceanography 43, 1180-1197.

Vuitton, V., Tran, B.N., Persans, P.D., Ferris, J.P., **2009**. *Determination of the complex refractive indices of Titan haze analogs using photothermal deflection spectroscopy*. Icarus 203, 663-671.

Waite, J.H., Niemann, H., Yelle, R.V., Kasprzak, W.T., Cravens, T.E., Luhmann, J.G., McNutt, R.L., Ip, W.-H., Gell, D., De La Haye, V., Müller-Wordag, I., Magee, B., Borggren, N., Ledvina, S., Fletcher, G., Walter, E., Miller, R., Scherer, S., Thorpe, R., Xu, J., Block, B., Arnett, K., **2005**. *Ion Neutral Mass Spectrometer Results from the First Flyby of Titan*. Science 308, 982-986.

Waite, J.H., Jr., Young, D.T., Cravens, T.E., Coates, A.J., Crary, F.J., Magee, B., Westlake, J., **2007**. *The process of tholin formation in Titan's upper atmosphere*. Science 316, 870-875.

Wall, S.D., Lopes, R.M., Stofan, E.R., Wood, C.A., Radebaugh, J.L., Hörst, S.M., Stiles, B.W., Nelson, R.M., Kamp, L.W., Janssen, M.A., Lorenz, R.D., Lunine, J.I., Farr, T.G., Mitri, G., Paillou, P., Paganelli, F., Mitchell, K.L., **2009**. *Cassini RADAR images at Hotei Arcus and western Xanadu, Titan: Evidence for geologically recent cryovolcanic activity*. Geophys. Res. Lett. 36, L04203.

West, R.A., Lane, A.L., Hart, H., Simmons, K.E., Hord, C.W., Coffeen, D.L., Esposito, L.W., Sato, M., Ponphrey, R.B., **1983**. *Voyager 2 photopolarimeter observations of Titan*. Journal of Geophysical Research 88, 8699-8708.

West, R.A., **1991**. *Optical properties of aggregate particles whose outer diameter is comparable to the wavelength*. Applied Optics 30, 5316-5324.

West, R.A., Smith, P.H., **1991**. *Evidence for aggregate particles in the atmospheres of Titan and Jupiter*. Icarus 90, 330-333.

West, R.A., Lavvas, P., Anderson, C.M., Imanaka, H., **2014**. *Titan's haze*, In: Titan: Surface, Atmosphere and Magnetosphere, Mueller-Wodarg, I., Griffith, C., Lellouch, E., Cravens, T. (Eds.). Cambridge Press University.

Wilson, E.H., Atreya, S.K., **2003**. *Chemical sources of haze formation in Titan's atmosphere*. Planetary and Space Science 51, 1017-1033.

Worms, J.-C., A.-C. Levasseur-Regourd, J.-B. Renard, Hadamcik, E., **1995**. *Determination of the polarimetric phase function of light scattered by particles in microgravity.*, In: Experiment Results of ESA and CNES Campaigns, tenth anniversary of first ESA parabolic flight campaign, V. Pletser, D. Thiéron, Boissier, B. (Eds.), 175-185.

Yoon, Y.H., Hörst, S.M., Hicks, R.K., Li, R., de Gouw, J.A., Tolbert, M.A., **2014**. *The role of benzene photolysis in Titan haze formation*. Icarus 233, 233-241.

Yung, Y.L., Allen, M., Pinto, J.P., **1984**. *Photochemistry of the atmosphere of Titan - Comparison between model and observations*. Astrophysical Journal Supplement Series 55, 465-506.



## Annexes

### **Annexe I : pKa des acides aminés, acides carboxyliques, acides gras et autres**

Le pKa d'une molécule nous donne une indication sur sa forme prédominante (acide ou base) dans une solution selon le pH de cette dernière.

Il s'agit d'une donnée importante notamment concernant l'établissement de protocoles expérimentaux comme cela a été le cas pour l'extraction des sels dans les solutions d'hydrolyses (voir section IV. 5. 2. 2).

Le Tableau A. 1 résume les pKa de l'ensemble des molécules d'intérêts exobiologiques qui ont été identifiés après hydrolyses des analogues des aérosols de Titan.

Nom	pKa <sub>1</sub>	pKa <sub>2</sub>	pKa <sub>3</sub>	Poids Moléculaire (g/mol)
<b>Acides Aminés Protéiques</b>				
Alanine	2,34	9,87	-	89,09
Acide Aspartique	1,99	3,90	9,66	133,10
Glycine	2,35	9,78	-	75,07
<b>Autres Acides Aminés</b>				
Acide gamma aminobutyrique	4,03	10,56	-	103,12
Acide gamma aminobutyrique	2,29	9,83	-	103,12
Homosérine	2,71	9,62	-	119,12
N-Acetylglycine	3,67	-	-	117,10
Sarcosine	2,21	10,01	-	89,09
β-Alanine	3,55	10,24	-	89,09
<b>Acides Carboxyliques</b>				
Acide oxalique	1,25	3,81	-	90,03
Acide succinique	4,21	5,64	-	118,09
Acide crotonique	4,69	-	-	86,09
Acide méthylsuccinique	4,13	5,64	-	132,11
<b>Acides Gras</b>				
Acide palmitique	4,78	-	-	256,43
Acide stéarique	4,74	-	-	284,48

**Tableau A. 1 :** Table des pKa des différents produits d'hydrolyses identifiés lors de l'étude de l'évolution des tholins en milieu basique.

Source: *Handbook of Chemistry and Physics*, 87<sup>th</sup> editions (p. 8-42)

## Annexe II : courbes d'étalonnage pour chaque produit d'hydrolyse

Afin de déterminer les rendements de production de chaque produit d'hydrolyse, le rapport des aires du standard du composé étudié et celle de l'étalon interne ( $A_{\text{std}}/A_{\text{ML}}$ ) est calculé pour chaque concentration et chaque produit séparé et détecté. Cela correspond à la réponse chromatographique pour cette espèce.

Des courbes d'étalonnage ont été tracées comme pour la Figure IV. 9 du chapitre IV dans le but d'obtenir un lien direct entre l'aire des pics chromatographiques et la quantité de matière détectée par le spectre de masse de l'espèce étudiée.

Dans le but d'obtenir une calibration fiable, trois réplicas ont été réalisés pour chaque concentration ainsi les points représentés sur la courbes de calibration représentent une moyenne de ces réplicas avec l'écart-type associé sous forme de barre d'erreurs. Pour chaque composé une équation de régression a été établie ainsi que son coefficient de corrélation. Pour l'ensemble des produits d'hydrolyse, ces derniers sont supérieurs à 0,9, cette calibration peut alors être considérée comme fiable pour nos études quantitatives.

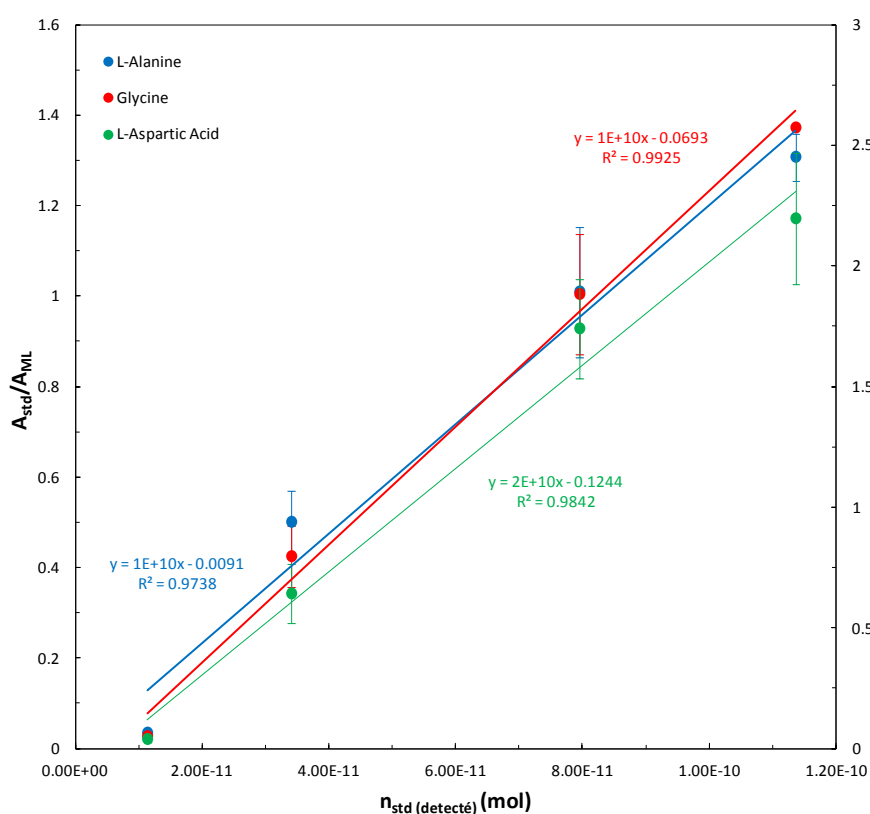


Figure A. 1 : Courbes d'étalonnage pour la L-alanine, la glycine et le L-acide aspartique

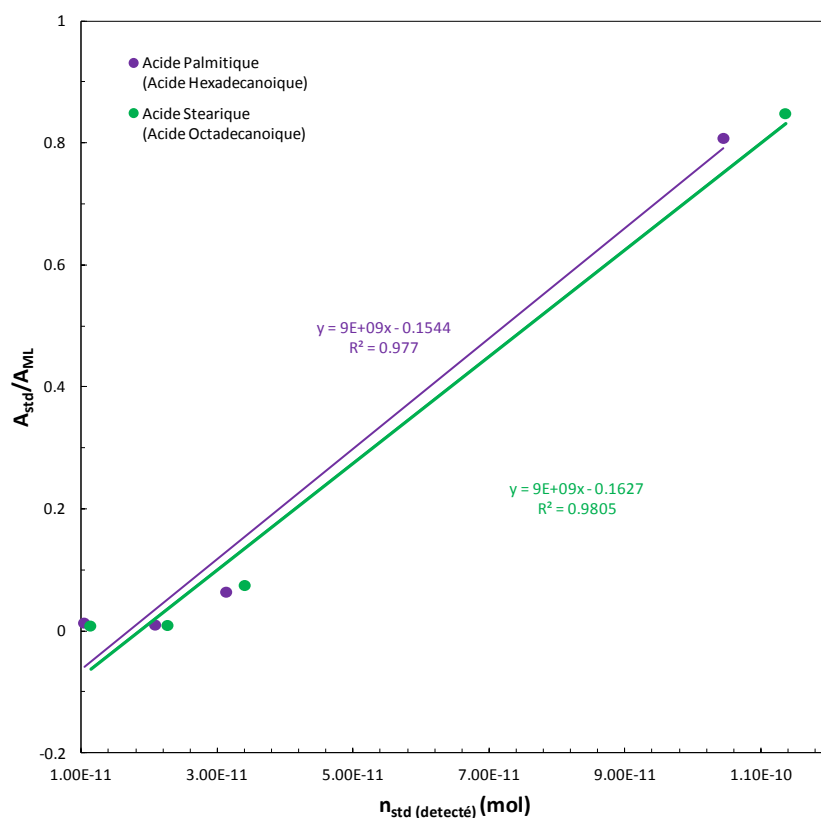


Figure A. 2 : Courbes d'étalonnage pour l'acide palmitique et l'acide stéarique

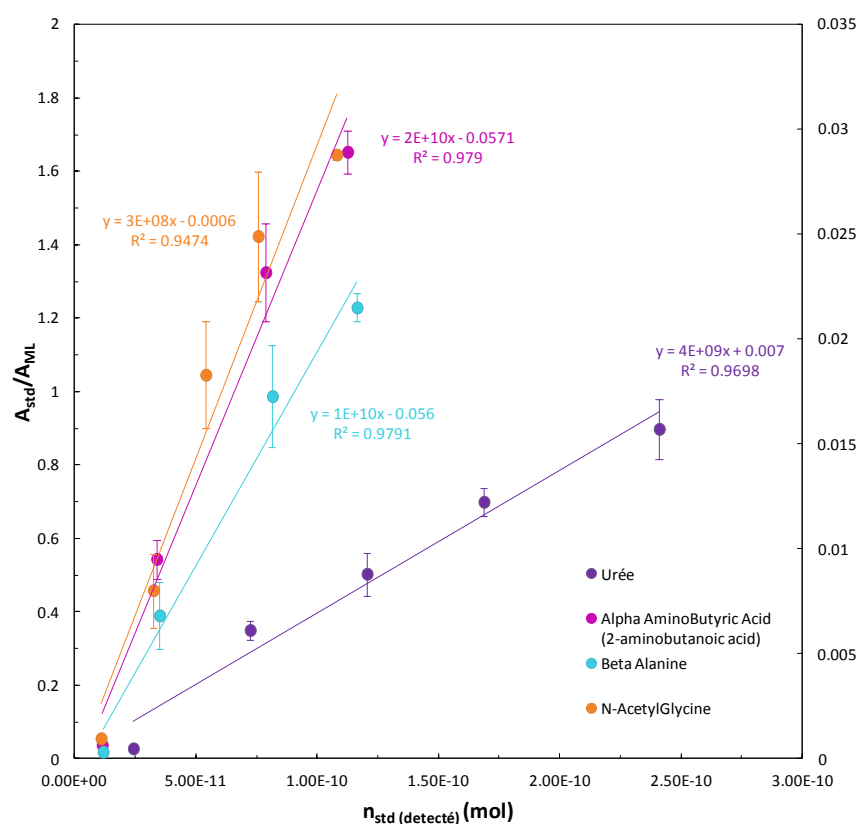
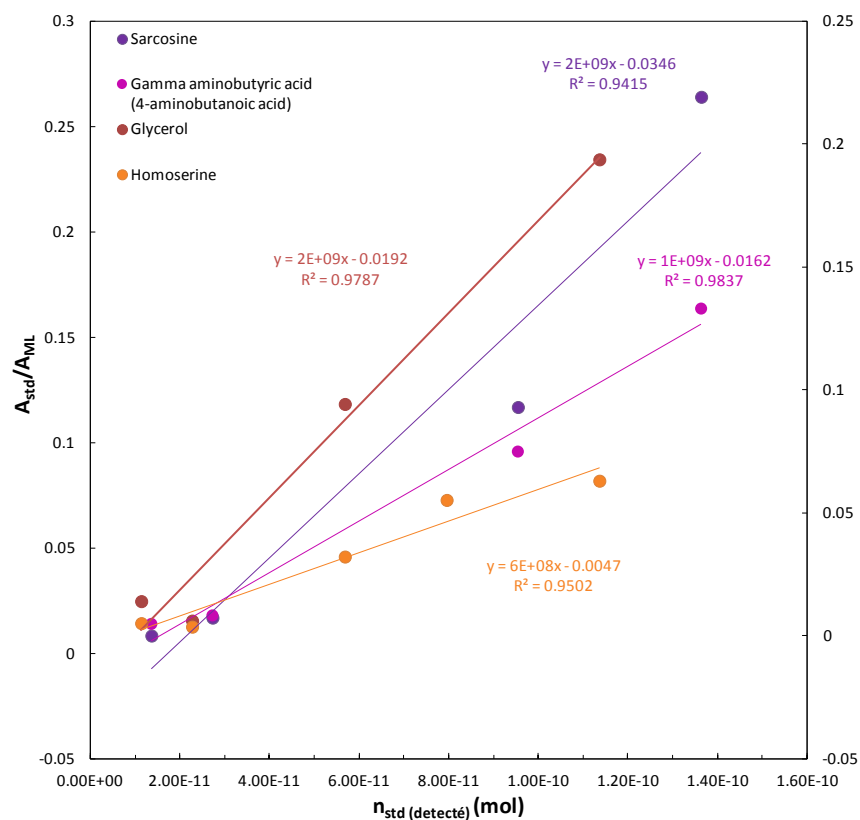


Figure A. 3 : Courbes d'étalonnage pour l'urée, l'acide alpha-aminobutyrique, la  $\beta$ -alanine et le N-acétylglycine





**Figure A. 4 :** Courbes d'étalonnage pour la sarcosine, l'acide gamma-aminobutyrique, le glycérol et la L-homoserine

## **Les aérosols organiques de Titan :**

### **Leurs propriétés physico-chimiques et leurs possibles évolutions chimiques à la surface**

Titan, la plus grosse lune de Saturne, est l'un des objets planétaires clé dans le domaine de l'exobiologie. Son atmosphère dense et riche en diazote est le siège d'une chimie organique intense. Ce travail de thèse se concentre sur les aérosols organiques produits dans son atmosphère. Ces derniers jouent un rôle essentiel dans l'évolution de l'atmosphère et de la surface du satellite mais aussi dans sa chimie organique d'intérêt exobiologique.

Dans un premier temps, afin de disposer d'analogues de laboratoires (« tholins ») fiables de ces aérosols, un dispositif permettant d'obtenir des tholins propres a été développé, testé puis optimisé. Puis, deux aspects complémentaires des aérosols de Titan ont été étudiés :

- Leurs propriétés optiques. En effet, la connaissance de ces dernières est indispensable, entre autres, pour l'analyse et l'interprétation des données d'observations de Titan. Une étude détaillée et critique de l'ensemble des données disponibles relatives aux indices de réfraction a été menée. Elle a permis de mettre en évidence les lacunes à combler. En parallèle, des mesures expérimentales ont permis de déterminer la matrice de diffusion à plusieurs longueurs et pour une large gamme d'angles de diffusion. Les résultats obtenus montrent que les tholins ne présentent pas une forme en agrégats comme les aérosols de Titan bien que les données acquises semblent bien représenter les données d'observations de Titan.

- Leurs possibilités d'évolution chimique une fois à la surface, en particulier, la possible interaction des aérosols avec un cryomagma d'eau-ammoniaque. Des modèles de formation de Titan ont permis de déterminer une composition en sel de l'océan interne et de la cryolave. A partir de cette composition originale, une étude expérimentale de diverses hydrolyses des tholins a été effectuée. Les résultats obtenus montrent la formation de nombreux composés organiques dont des molécules d'intérêts exobiologiques, parmi elles, des espèces identifiées seulement en présence de sels. De plus, une liste des précurseurs potentiels de ces composés a été établie ce qui pourrait constituer une base de donnée pour la recherche de la composition chimique des tholins et/ou aérosols de Titan.

Mots clés : Titan, aérosols, diffusion, propriétés optiques, tholins, chimie prébiotique

## **Titan's organic aerosols:**

### **Their physical-chemical properties and their potential chemical evolution at the surface**

Titan, the largest moon of Saturn, is one of the key planetary objects in the exobiology field. Its dense, nitrogen-rich atmosphere is the site of intense organic chemistry. This PhD work focuses on the organic aerosols which are produced in Titan's atmosphere. They play an important role in atmospheric and surface processes but also in its organic chemistry of exobiology interest.

At first, in order to produce reliable laboratory analogs ("tholins") of these aerosols, a device for the synthesis of clean tholins has been developed, tested and optimized. Then two complementary aspects of Titan aerosols have been studied:

- Their optical properties. Indeed, their knowledge is prime importance to analyze and to better interpret many of Titan's observational data. A detailed and critical review of all available data on refractive indices was conducted. The lacks in this field have been highlighted. In parallel, direct experimental measurements were used to determine the scattering matrix at two wavelengths and for a wide range of scattering angles. The obtained results show that the tholins do not have the shape of aggregates such as Titan aerosols although the acquired data seem to match with observational data.

- Their potential chemical evolution at Titan surface, in particular, the possible interaction between aerosols and putative ammonia-water cryomagma. Modelings of Titan formation have recently permitted the characterization of a composition in salts of the subsurface ocean and the cryolave. From this new and original chemical composition, a laboratory study of several hydrolyses of tholins has been carried out. The obtained results show the formation of many organic compounds, among them, species identified only in the presence of salts. In addition, a list of potential precursors of these compounds has been established which could provide a database for studies on the chemical composition of tholins and/or aerosols of Titan.

Keywords: Titan, aerosols, scattering, optical properties, tholins, prebiotic chemistry